

Über neue Olefin- und π -Allylkomplexe
des Palladiums aus cyclischen Olefinen

Klaus Höller

1973

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Über neue Olefin- und π - Allylkomplexe
des
Palladiums aus cyclischen Olefinen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
M ü n c h e n

vorgelegt von
Klaus H ö l l e r
aus

B a m b e r g

1 9 7 3



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. H ü t t e l
2. Prof. Dr. R. G o m p p e r

Tag der mündlichen Prüfung: 18.7.1973

Meinen Eltern



Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Organische Chemie der Universität in der Zeit
vom September 1969 bis Januar 1973 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. H ü t t e l

danke ich herzlich für die bereitwillige Förderung
und freundliche Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. G o m p p e r

möchte ich für die kritische Durchsicht der Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
I. Einleitung und Problemstellung	3
II. Palladium - Olefinkomplexe	4
A. Allgemeines über Olefinkomplexe	4
B. Darstellung der Komplexe	6
C. Einkernige Olefinkomplexe	7
1) Der trans - Effekt	7
2) Komplexe mit starkem σ - Bindungs- charakter	9
3) Komplexe des Typs Dien $\cdot$ PdCl_2	9
4) Komplexe des Typs Polyen $\cdot$ PdCl_2	12
a) aus Tropyliumbromid	12
b) aus Cyclooctatetraen	13
5) Komplexe des Typs Olefin ₂ $\cdot$ PdCl_2	19
D. Zweikernige Olefinkomplexe	25
E. Dreikernige Olefinkomplexe	29
F. Die Infrarotspektren der Olefinkomplexe	33
G. Die Reaktionen der Olefinkomplexe	35
1) Überführung in Allylkomplexe	35
a) Zweikernige Komplexe	35
b) Dreikernige Komplexe	36
2) Zerlegung der Komplexe	37
a) Hydrolyse	37
b) Pyridinolyse	38

	<u>Seite</u>
III. Allyl - Palladiumchlorid-Komplexe	38
A. Darstellung	39
B. Struktur	42
C. Allylkomplexe aus cyclischen Monoolefinen	44
D. Allylkomplexe aus cyclischen 1,3 - Dienen	49
E. Zum Mechanismus der Allylkomplexbildung aus cyclischen 1,3 - Dienen	52
F. Die NMR - Spektren cyclischer Allylkomplexe	55
G. Die Ramanspektren	66
H. Die Massenspektren	69
I. Reduktive Zerlegung	74
IV. Zusammenfassung	76
V. Experimenteller Teil	79
A. Allgemeine Bemerkungen	79
B. Allgemeine Arbeitsvorschriften	80
C. Spezielle Arbeitsvorschriften	82
1) Diphenylcyclopropanon	82
2) Der Fünfring	83
3) Der Sechsring	89
4) Der Siebenring	93
5) Der Achtring	98
6) Der Neunring	109
7) Der Zehnring	114
8) Der Elfring	115
9) Der Zwölfring	117
VI. Zur Nomenklatur der Komplexe	122
VII. Literaturverzeichnis	123

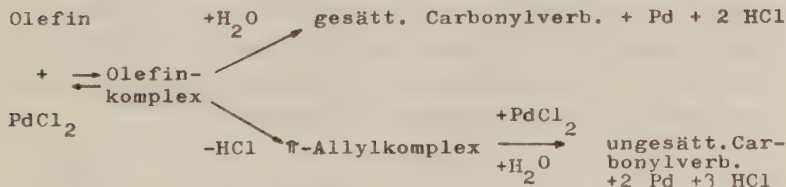
I. Einleitung und Problemstellung

Der erste Olefin - Übergangsmetall-Komplex wurde vom dänischen Chemiker W.C. ZEISE (1,2) im Jahre 1827 dargestellt. Er beobachtete, daß beim Kochen von Platinchlorid mit Äthanol nach Zugabe von Kaliumchlorid ein Salz entsteht, das je Mol PtCl_2 ein Mol Äthylen enthält. Diese Verbindung wurde später unter dem Namen "Zeise - Salz" $\text{K}(\text{PtCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bekannt.

1938 gelang M.S.KHARASCH die erstmalige Darstellung von Palladium - Olefin-Komplexen der allgemeinen Formel $(\text{Olefin} \cdot \text{PdCl}_2)_2$ (3). Über die Bindungsverhältnisse in diesen zweikernigen Komplexen gingen jedoch zu diesem Zeitpunkt die Meinungen noch sehr auseinander (4,5).

Es zeigte sich, daß die Reaktionsmöglichkeiten mit Erreichen der Stufe der Olefinkomplexe noch nicht erschöpft sind, sondern daß Komplexe des Typs $(\text{Allyl} \cdot \text{PdCl})_2$ entstehen können und zwar sowohl aus Allylalkohol (6), Allylchlorid (7) und häufig durch Umsetzung von Palladiumchlorid mit den Olefinen selbst (7,8,9).

Ein Schema für die verschiedenen Umsetzungsmöglichkeiten von Olefinen mit PdCl_2 stammt von R. HÜTTEL und H.CHRIST (10):



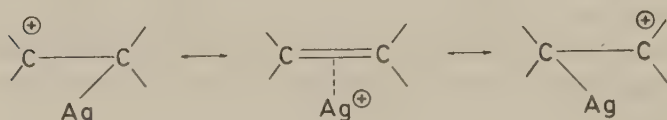
Schema I.

Ziel dieser Arbeit war es, in Fortführung der Untersuchungen von H. DIETL (11), Olefin- und Allylkomplexe aus cyclischen Olefinen darzustellen und ihre Reaktivität zu untersuchen, um so unsere Kenntnis über diese Verbindungsklassen zu vertiefen.

II. Palladium - Olefin-Komplexe

A. Allgemeines über Olefinkomplexe

Der erste, wesentliche Beitrag zur Aufklärung der Natur der Bindung in Olefinkomplexen stammt von S. WINSTEIN und H. LUCAS (12). Im Zuge ihrer Arbeiten über Silber - Olefin-Komplexe nahmen sie eine Resonanzstabilisierung über drei Zentren im Sinne der Valence Bond - Theorie an:



Die bisher brauchbarste Betrachtung der Bindungsverhältnisse entwickelten J. CHATT und L.A.DUNCANSON (13) 1953 auf der Grundlage des von M.J.S.DEWAR (14) vorgeschlagenen Modells. Dieses Dewar - Chatt - Duncanson - Modell erlaubt eine tiefergehende Beschreibung der Metall - Olefin-Bindung in Übergangsmetallkomplexen mit Hilfe der Molecular Orbital-Methode.

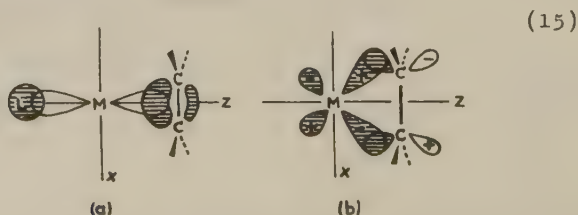


Abb. 1: Metall-Olefin-Bindung in Übergangsmetallkomplexen

Hiernach teilt sich die Art der Metall - Olefin-Bindung in zwei Anteile auf (Abb. 1):

- In einen σ - Bindungsanteil, entstanden durch Überlappung eines leeren Hybridorbitals des Zentralatoms mit dem π - Orbital des Olefins.
- In eine π - Rückbindung durch Überlappung eines gefüllten Hybridorbitals des Metalls mit den antibindenden π^* - Orbitalen des olefinischen Liganden. Diese Rückbindung verhindert eine "elektronische Überladung" des Zentralatoms.

Die relativen energetischen Lagen der durch Annäherung des Olefins an das Zentralatom entstandenen Molekülorbitale zueinander lassen sich dem MO - Diagramm von F.R. Hartley (16) entnehmen. Es besitzt Gültigkeit für Olefinkomplexe des Palladiums und Platins.

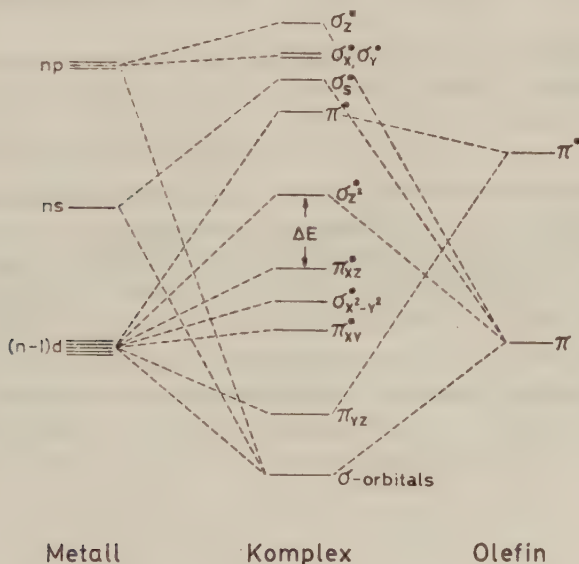


Abb. 2: MO-Diagramm der Olefinkomplexe von Palladium und Platin

B. Darstellung der Komplexe

Olefinkomplexe des Palladiums lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen (15, 16), die man in drei Gruppen zusammenfassen kann:

- 1) Reaktion von Pd - Salzen, wie Pd(II) - Halogeniden oder Alkali-tetra-halogeno-palladaten mit dem Olefin in Wasser (17,18). Spuren von SnCl_2 können die Reaktion erheblich beschleunigen (19). Eine Verbesserung stellt die Reaktion in wässriger Essigsäure als Lösungsvermittler für das Olefin dar (7,8,9). Nachteilig wirken sich konkurrierende Reaktionen (siehe Seite 50) und insbesondere die Weiterreaktion zu π - Allylkomplexen aus (7,8,9, 20,21). So gelingt es im wässrigen Medium nicht, Olefinkomplexe aus cyclischen 1,3 - Dienen zu fassen, vielmehr entsteht sofort der Allylkomplex.
- 2) Reaktion des Palladiumsalzes in einem organischen Solvens. Häufig verwendet werden Benzol und Methanol (22, 23).
- 3) Ligandenaustausch leicht zugänglicher Palladiumkomplexe. Diese präparativ sehr günstige Methode bedient sich der Erfahrung, daß bestimmte Liganden z.B. Benzonitril (3, 24) und Äthylen (25) durch ein Olefin im Überschuß leicht verdrängt werden. Man arbeitet in homogener Phase und kann unerwünschte Nebenreaktionen zum Teil vermeiden.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden monomere Palladiumchloridkomplexe (Bisbenzonitril · PdCl_2 in organischer Lösung und Na_2PdCl_4 in 70 proz. Essigsäure) eingesetzt. Dadurch wurde vermieden, daß sich Assoziate von PdCl_2 (26, 27) mit dem Olefin zu lockeren Komplexen umsetzen.

Die Bildung der Olefinkomplexe ist stark abhängig von der Art der Substitution an der C=C-Doppelbindung. So gelang es selbst bei höheren Temperaturen nicht, aus folgenden Olefinen Komplexe herzustellen:

- 1,1,4,4 - Tetraphenylbutadien - (1,3)
- 1 - Phenyl - cyclohexen
- 1 - Phenyl - cycloocten
- Cycloundecen - 1 - carbonsäure

Man gewann in diesen Fällen lediglich das Ausgangsolefin zurück.

C. Einkernige Olefinkomplexe des Palladiums

1) Der trans - Effekt

Die Bildungstendenz der einkernigen Olefinkomplexe wird durch den trans - Effekt (28) bestimmt. Einige Aspekte dieses Phänomens sollen hier kurz erörtert werden.

Der aus kinetischen Daten (28, 29) ermittelte trans - Effekt kann als die Fähigkeit eines Liganden beschrieben werden, die Substitutionsgeschwindigkeit

besonders jenes zweiten Liganden zu verändern, der trans - ständig an das Zentralatom gebunden ist (16). So kann ein Ligand, dessen Bindung zum Metall überwiegenden π -Charakter besitzt, durch Rückbindung eines besetzten Hybridorbitals des Zentralatoms in die antibindenden π^* -Orbitale die Bindung eines zweiten Liganden in trans - Stellung schwächen. Dies trifft in starkem Maße für die Olefine zu, so daß Olefinkomplexe einen erheblichen trans - Effekt aufweisen.

Der trans - Effekt hängt vom Verhältnis der Energien des Ausgangskomplexes und des trigonal - bipyramidalen Übergangszustandes ab.

Eine Betrachtung des trans - Effektes im Grundzustand unter Berücksichtigung der Art des Liganden in trans - Stellung führt zum moderneren Begriff des "trans - influence". Dieser läßt sich definieren als die Tendenz eines Liganden, die trans - ständige Bindung zu schwächen (30, 31).

Liganden, die ihren trans - Effekt durch π - Rückbindung ausüben, schwächen die trans - ständige Bindung nur, wenn diese einen ausgeprägten π - Charakter besitzt. Ist dies nicht der Fall (überwiegende σ - Bindung), erfolgt keine Bindungslockerung; vielmehr kann die Stärke sogar etwas zunehmen (32).

Komplexe des Typs trans - Olefin₂ · PdCl₂ sollten nach dem bisher Gesagten nur eine geringe Beständigkeit besitzen. Dagegen zeigen Komplexe mit cis - ständigen

Olefinliganden aus 1,4 - und 1,5 - Dienen eine ausgeprägte Bildungstendenz, sofern die Doppelbindungen eine zur Überlappung mit den Metall - Hybrid-Orbitalen günstige Konfiguration besitzen.

2) Komplexe des Typs $L_2 PdCl_2$ mit starkem σ - Bindungs-
charakter

Diese Komplexe sind seit langem bekannt, z. B. $(C_6H_5CN)_2 \cdot PdCl_2$, $(C_5H_5N)_2 \cdot PdCl_2$. Sie bilden sich leicht in quantitativen Ausbeuten (3). Ihre Reaktivität ist abhängig von der Art des Liganden L. So läßt sich das Benzonitril sehr leicht durch andere Liganden ersetzen, während $(C_5H_5N)_2 \cdot PdCl_2$ gewöhnlich mit Olefinen nicht reagiert.

Eine Zwischenstellung nimmt das Dichloro - bis(ace- tonitril)-palladium ein, das bei der Überführung der 3-kernigen Olefinkomplexe der 1,3 - Cyclo diene in π -Allylkomplexe (siehe Reaktionsschema S. 36) anfällt. Es reagiert nicht mit Mono-Olefinen, da- gegen aber leicht mit 1,3 - Dienen unter Bildung der entsprechenden π - Allylkomplexe.

3) Komplexe des Typs Dien $\cdot PdCl_2$

1,4 - und 1,5 - Diene reagieren häufig (cis-)Chelat- komplexen, z. B.:

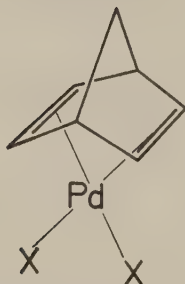
(33) .



Gleichung I

Auch Norbornadien ergibt einen sehr beständigen Komplex:

(23)



X = Cl, Br

Abb. 3

Aus 4 - Vinylcyclohexen - (1) läßt sich ein Olefinkomplex darstellen, obgleich der Ring eine koplanare Einstellung der Doppelbindungen verhindert:

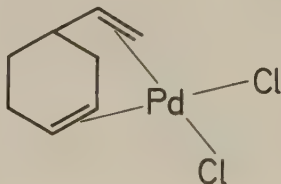
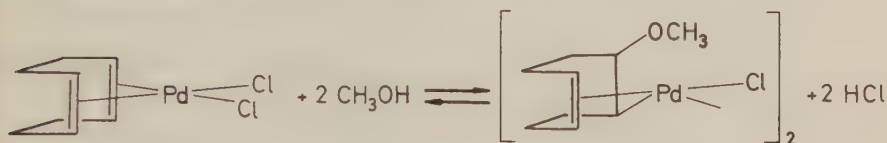


Abb. 4

H. FRYE, E. KULJIAN und J. VIEBROCK (34) beobachteten eine Isomerisierung zu Cyclooctadien - (1,5) $\cdot$ PdCl_2 , die wir allerdings unter identischen Reaktionsbedingungen feststellen konnten. Die Zersetzung des Komplexes mit Pyridin lieferte das Ausgangsolefin zurück.

trans, trans - Cyclododecadien - (1,5) liefert kein Homologes des Cyclooctadien - (1,5) - PdCl_2 - Komplexes, sondern in kleiner Ausbeute einen zweikernigen Olefinkomplex. Eine Doppelbindung bleibt unkomplexiert und erscheint im Infrarot - Spektrum als Bande bei 1630 cm^{-1} (siehe S. 33).

Auffällig ist das ausgeprägte Bestreben der Dienkomplexe, durch Addition eines Nucleophils in eine σ - π - Verbindung (33) überzugehen:



Gleichung II

Auch π - Allylkomplexe kann man formal als σ - π - Komplexe (im dynamischen Gleichgewicht) betrachten:

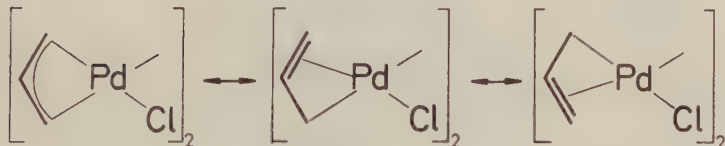


Abb. 5

4) Komplexe des Typs Polyen · PdCl₂

a) Die Reaktion von Tropyliumbromid (35) mit PdBr₂

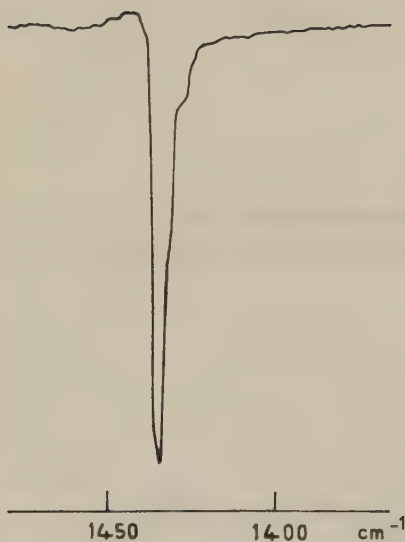
In den Massenspektren (siehe S. 69) von

Di - μ - chloro - bis(1-3- η - cycloheptyl) - dipalladium und Di - μ - chloro - bis(α - 2 - η - cycloheptyl) - dipalladium (*) ist das Auftreten von

Tropyl - Palladium-Bruchstücken, z.B. C₇H₇Pd⁺, zu beobachten. Es war daher von Interesse, das Verhalten eines Tropyliumsalzes gegen Palladium zu untersuchen.

Die Umsetzung von Tropyliumbromid mit PdBr₂ in absolutem Äthanol liefert kein einheitliches Produkt. Verreibt man jedoch Bisbenzonitril-palladiumbromid mit C₇H₇Br und gibt anschließend Chloroform zu, so entsteht in quantitativer Ausbeute ein orangerotes Produkt der Bruttoszusammensetzung (C₇H₇)₂PdBr₄.

Abb. 6: IR-Spektrum von (C₇H₇)₂PdBr₄ in Hostaflon-Verreibung (Ausschnitt)



Im IR-Spektrum der Verbindung (KBr und Hostaflon-Verreibung) ist die Absorption der konjugierten γ C = C Valenzschwingung von 1477 cm⁻¹ (36) nach 1464 cm⁻¹ verschoben. Diese Änderung um 13 cm⁻¹ zeigt einen gewissen

*) Die Nomenklatur der Komplexe ist auf S. 122 kurz erläutert.

charge - transfer - Charakter der Verbindung an. Die zwei Schultern der Bande sind auch im Ausgangsmaterial vorhanden. Das Gesamtspektrum, das wie beim reinen Tropyliumbromid nur vier weitere Absorptionen mit veränderter Lage bei 2290 cm^{-1} ($\gamma\text{ C - H}$), 1270 cm^{-1} , 988 cm^{-1} und 860 cm^{-1} ($\text{C - H out of plane}$) aufweist, läßt den Schluß zu, daß die Symmetrie des Moleküls keine merkliche Veränderung erfahren hat. Man muß annehmen, daß das Metallion zu allen sp^2 - Zentren des Rings gleiche Abstände besitzt. Eine Röntgenstrukturanalyse könnte entscheiden, ob es sich um eine oktaedrisch koordinierte Verbindung mit "Sandwich-Struktur" (37) handelt, oder was wir für wahrscheinlich halten, um ein lockeres salzartiges Assoziat $(\text{C}_7\text{H}_7^+)_2(\text{PdBr}_4)^{2-}$.

b) Die Reaktion von Cyclooctatetraen mit PdCl_2

H.P.FRITZ und H. KELLER (38) stellten eine Verbindung Cyclooctatetraen $\cdot \text{PdCl}_2$ her. Aus den NMR - Daten (Singulett bei $\tau = 4.3^2$ gemessen in Dimethylsulfoxid und Benzonitril; freies Olefin $\tau = 4.23$) schlossen die Autoren damals auf eine planare Struktur des Olefins:

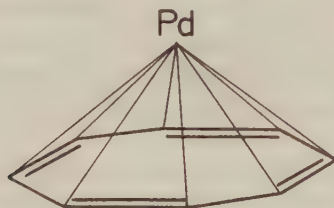


Abb. 7

Da die verwendeten Lösungsmittel stark komplexierend wirken, kann jedoch das beobachtete Singulett

bei $\tau = 4.3$ durch freigesetztes Olefin verursacht worden sein (39). Dies steht in Übereinstimmung mit unserer Beobachtung, daß der Komplex schon beim Stehen an der Luft stets etwas Cyclooctatetraen verliert.

Eine Röntgenstrukturanalyse (40) zeigte, daß das Cyclooctatetraen $\cdot$ PdCl_2 im kristallinen Zustand aus monomeren quadratisch planaren Einheiten aufgebaut ist. Der Ligand liegt in der Wannenform vor:

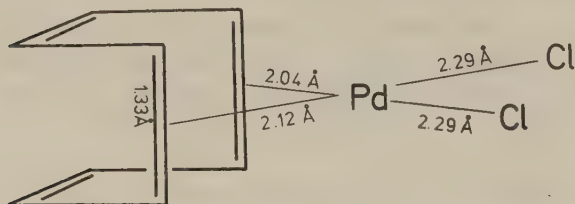


Abb. 8: Struktur des kristallinen $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$

Es gibt aber auch anders strukturierte Komplexverbindungen des COT, so z. B. einen Eisencarbonylkomplex (41), in dem das Olefin als vierzähliger Ligand wirkt. Eine später durchgeführte Strukturanalyse (42) zeigte, daß das COT in der Sesselform vorliegt und zu beiden Seiten mit je einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe besetzt ist.

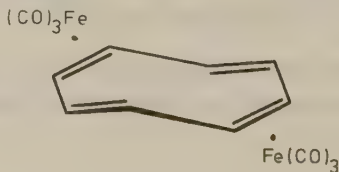


Abb. 9: Struktur des kristallinen $\text{COT} \cdot 2 \text{Fe}(\text{CO})_3$

J.R.DOYLE et al. (43) konnten Komplexe darstellen, in denen das Cyclooctatetraen ebenfalls brückengebundener Ligand ist:



R = Alkyl, Aryl

Abb. 10

Auch an $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$ läßt sich noch ein PdCl_2 anlagern. Dazu stellt man das ziegelrote $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$ frisch her und läßt es in Benzol mit fein verriebenem PdCl_2 im Verhältnis 1 : 1 bei 20°C reagieren. Die heterogene Reaktion benötigt etwa 3 Wochen bis zum vollständigen Umsatz. Arbeitet man bei höheren Temperaturen, erfolgt schnelle Zersetzung der Ausgangsverbindung.

Das Infrarot-Spektrum des dunkelbraunen mikrokristallinen Komplexes vom Schmelzpunkt $170 - 175^\circ \text{C}$ (Zers.), aufgenommen in Nujol, zeigt im Vergleich zum Ausgangsmaterial tiefgehende Veränderungen des Molekülbaus an:

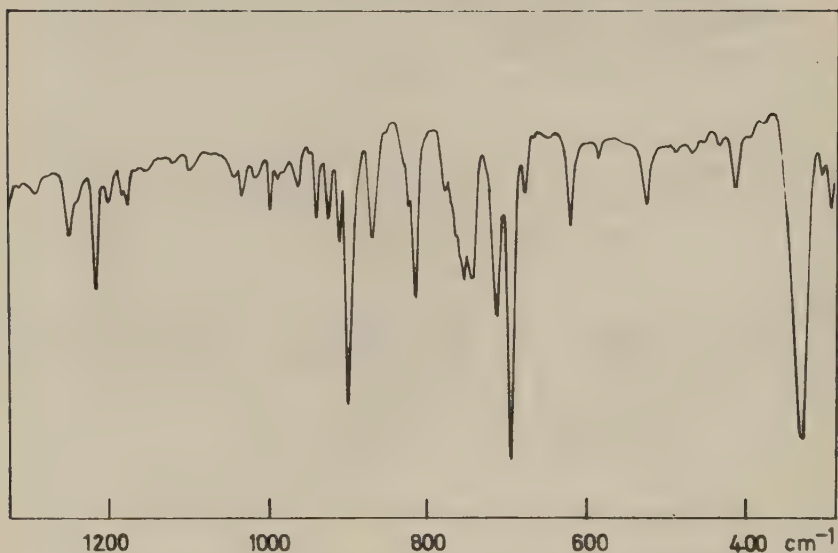


Abb. 11: Infrarot-Spektrum von $\text{COT} \cdot 2 \text{PdCl}_2$, aufgenommen in Nujol (Ausschnitt)

Die Ringdeformationsfrequenz bei 808 cm^{-1} (44) ist nicht mehr vorhanden. Dagegen beobachtet man das Auftreten einer Absorption bei 815 cm^{-1} mittlerer Intensität und eine starke Bande bei 900 cm^{-1} . Dies läßt auf eine veränderte Symmetrie und / oder eine größere Starrheit des Kohlenstoffgerüsts schließen. Im letzteren Fall ist eine hypsochrome Verschiebung zu erwarten. Dies steht im Einklang mit der bei 900 cm^{-1} auftretenden Bande. Die Zuordnung muß jedoch unsicher bleiben, solange kein Vergleichsmaterial zugänglich ist.

Grundsätzlich kann mit drei möglichen Strukturen gerechnet werden:

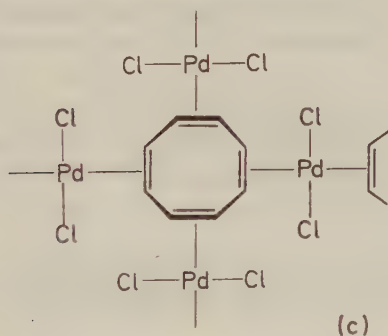
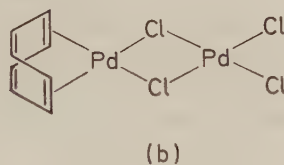
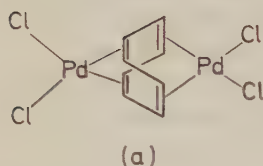


Abb. 12

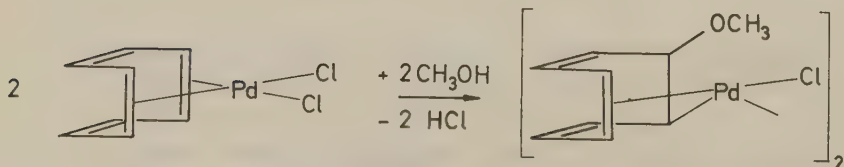
Die Struktur (b) läßt im Vergleich zu $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$ ein weitgehend unverändertes Infrarot-Spektrum erwarten (vgl. S. 21) und kann daher ausgeschlossen werden. Eine Unterscheidung zwischen den Strukturen (a) und (c)

gelingt mit Hilfe des langwelligen Bereichs im Spektrum. Bei (a) ist eine cis - PdCl_2 Streckschwingung des hier nicht brückengebundenen Chlor - Liganden im möglichen Bereich von $287 - 366 \text{ cm}^{-1}$ (45-47) als intensives Dublett zu erwarten. Man beobachtet jedoch im Gegensatz zum $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$, wo ein Dublett bei $318 \text{ cm}^{-1} / 340 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist, das Auftreten von nur einer starken Absorption bei 330 cm^{-1} . Dies ist charakteristisch für trans - PdCl_2 (48, 49).

Hiermit wird Struktur (c) die wahrscheinlichere. Einen weiteren Hinweis auf die hochvernetzte Struktur liefert die völlige Unlöslichkeit in allen organischen, nicht komplexierenden Solventien.

Die Umsetzung des Komplexes mit Cyclooctatetraen liefert langsam den Ausgangskomplex $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$ zurück. Mit Pyridin erfolgt Zerlegung zu freiem Cyclooctatetraen.

Mit Methanol tritt keine Bildung des Methoxyaddukts ein, wie dies beim $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$ beobachtet wurde (50):



Gleichung III

Auch dieser Befund spricht gegen das Vorliegen der Isomeren (a) und (b).

Eine endgültige Aussage über die Struktur des Komplexes $\text{COT} \cdot \text{PdCl}_2$ ist erst nach Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse möglich.

5) Komplexe des Typs $[\text{Olefin}_2 \cdot \text{PdCl}_2]$

Es hat nicht an vergeblichen Versuchen gefehlt, einkernige Komplexe $[\text{Olefin}_2 \cdot \text{PdCl}_2]$ darzustellen, nachdem sie in Lösung häufig beobachtet wurden (51-56).

W.M.MAC NEVIN und S.A. GIDDINGS (57) gelang die Isolierung eines Gemisches von einkernigem und zweikernigem Styrolkomplex im Verhältnis

$(\text{C}_8\text{H}_8)_2 \text{PdCl}_2 : (\text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{PdCl}_2)_2 = 40 : 60$. Eine Anreicherung des einkernigen Komplexes erschien nicht möglich. Wir erhielten durch Reaktion von Styrol mit Bisbenzonitril-palladiumchlorid im Molverhältnis 2 : 1 ein Gemisch von ein- und zweikernigem Komplex 22 : 78.

W.H.CLEMENT (58) konnte einkernige Olefinkomplexe als Pyridin -N-oxid-Addukte fassen:

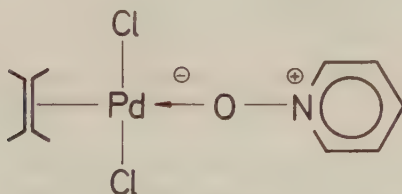


Abb. 13

Diese Derivate sind erwartungsgemäß recht beständig, da der zum Olefin trans - ständige Ligand einen starken σ - Bindungscharakter besitzt.

Die Reaktion von Bisbenzonitril-palladiumchlorid mit einem großen Überschuß an Inden ergibt ein Gemisch von ein- und zweikernigem Inden - Palladium - Komplex im Verhältnis 23 : 77%. Arbeitet man im "inversen Verfahren", d.h. hält man die örtliche Konzentration an Pd^{2+} sehr klein durch Zutropfen einer verdünnten Lösung von $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2 \text{PdCl}_2$ zu Inden, gelingt eine Anreicherung des einkernigen Komplexes auf 28%. Durch größere Verdünnung der Bisbenzonitril-palladiumchloridlösung läßt sich eine weitere Anreicherung nicht erzielen.

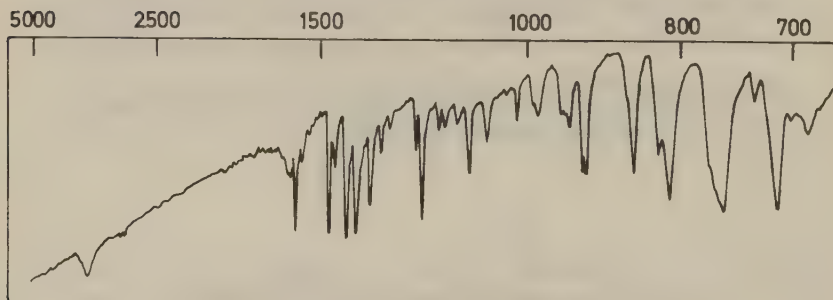


Abb. 14: Infrarot-Spektrum des Gemisches $\text{Inden}_2 \text{PdCl}_2 + (\text{Inden} \cdot \text{PdCl}_2)_2$, aufgenommen in KBr

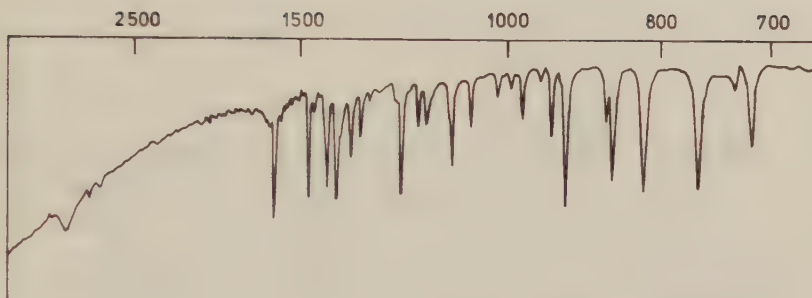


Abb. 15: Infrarot-Spektrum des zweikernigen Komplexes
(Inden · PdCl₂)₂, aufgenommen in KBr

Der Vergleich der Infrarot-Spektren des Komplexgemisches mit dem des reinen, zweikernigen Komplexes zeigt erwartungsgemäß nur geringe Änderungen. Auffällig ist die Verdopplung der Intensität der Bande bei 1455 cm⁻¹, die im Bereich der komplexierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen liegt.

Die Umsetzung von Diphenylcyclopropenon (59, 60) mit Bisbenzonitril-palladiumchlorid lieferte uns einen hellbraunen Komplex der Bruttozusammensetzung (Diphenylcyclopropenon)₂ PdCl₂ vom Schmelzpunkt 95 - 100° C (Zers.).

Grundsätzlich kommen für diesen, in allen organischen Solventien unlöslichen Komplex drei Strukturformeln in Betracht:

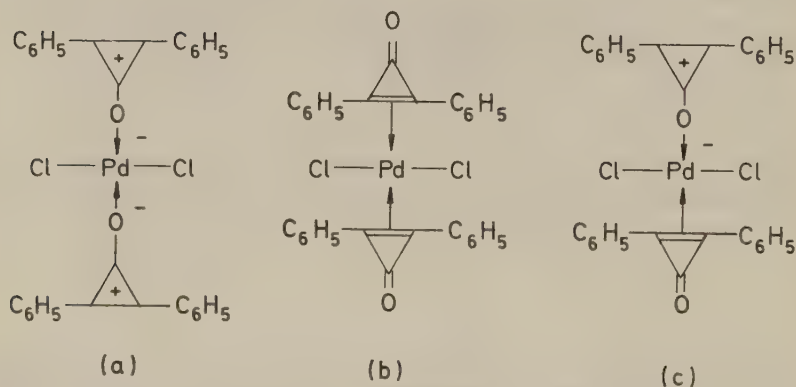


Abb. 16

Die Komplexierung des Zentralatoms kann also durch den Sauerstoff erfolgt sein (a), über die C=C-Doppelbindung (b), oder durch beide Zentren (c).

Da die C=C-Doppelbindung elektronisch verarmt ist und der Sauerstoff nucleophilen Charakter aufweist (61), erscheint die Struktur (b) weniger wahrscheinlich. Palladiumchlorid ist eine Lewis-Säure und es erscheint sinnvoll, eine Koordination an wenigstens einem

Sauerstoff anzunehmen, der nach den mesomeren Grenzstrukturen



starken Einfachbindungscharakter besitzt.

Da in der Literatur keine Cyclopropenon - Komplexe mit Übergangsmetallen beschrieben sind, muß die Diskussion des Infrarot-Spektrums unter Zuhilfenahme analoger Strukturelemente und deren charakteristischen Absorptionen erfolgen. Erschwerend wirken unterschiedliche Auffassungen verschiedener Autoren über die Zuordnung der Banden bei 1850 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} zu den C=O und C=C Valenzschwingungen des Diphenylcyclopropenons (62, 63).

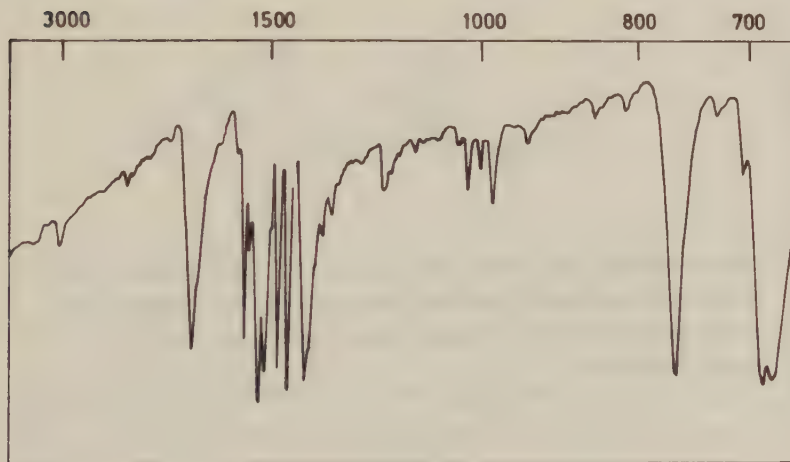


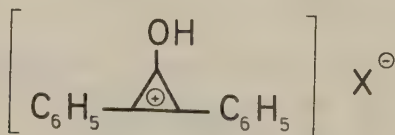
Abb.17: IR-Spektrum von Dichloro-bis(diphenylcyclopropenon)-palladium, aufgenommen in KBr

Im Palladium - bis - acetylacetonat $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ wird die C-O-Valenzschwingung als Dublett bei 1547 cm^{-1} und 1523 cm^{-1} gefunden (64). Im Infrarot-Spektrum unserer Verbindung erkennt man zwei Banden bei 1550 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} , die man diesem Strukturelement zuordnen kann.

Die C-C Gerüstschwingung des Cyclopropenylkations besitzt eine charakteristische, starke Bande um 1400 cm^{-1} (65). Im Spektrum des Komplexes findet man eine breite Bande bei 1390 cm^{-1} mit mehreren Schultern, die für das Vorliegen dieser Struktur spricht. Die scharfe Bande bei 1445 cm^{-1} ist bereits im Ausgangsmaterial vorhanden.

Diese Befunde sprechen für eine Palladium-Sauerstoffbrücke im Komplex (Strukturen (a) und (c)).

D.N.KURSANOV et al. (66) beobachteten, daß das aus Diphenylcyclopropenon mit Mineralsäuren entstehende Salz



keine Banden bei 1840 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} zeigt. Im Infrarot-Spektrum unserer Verbindung ist jedoch die erstgenannte Bande (verschoben nach 1855 cm^{-1}) noch vorhanden.

Nimmt man nach R.BRESLOW (62) an, daß die C=C-Valenzschwingung bei 1635 cm^{-1} erscheint, so könnte es sich bei der Absorption bei 1480 cm^{-1} um die Resonanz einer komplexierten C=C-Doppelbindung handeln, die durch die Koordination an das Zentralatom um 145 cm^{-1} nach kleinerer Wellenzahl verschoben ist. Da jedoch Unsicherheit über die Zuordnung der Banden in der Ausgangsverbindung herrscht, kann eine verbindliche Aussage noch nicht gemacht werden, ob die Struktur a) oder c) vorliegt.

D. Zweikernige Olefinkomplexe

Die erste richtige Formulierung der dimeren Olefinkomplexe stammt von J. ST. ANDERSON (4) anhand des Äthylen-Platinchlorid-Komplexes:

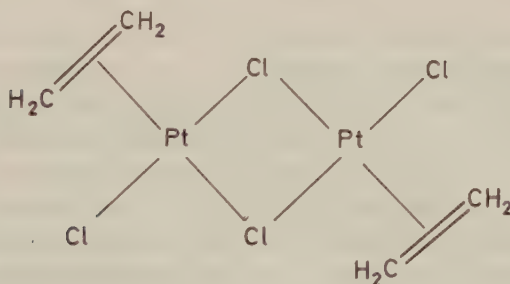


Abb. 18

Strukturanalysen (67, 68) von $(\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2)_2$ und Bis - [styrol - PdCl_2] bestätigen 1955 die Richtigkeit

dieser Formulierung. M. DONATI et al. (69) wiesen jedoch darauf hin, daß prinzipiell drei Strukturisomere auftreten können:

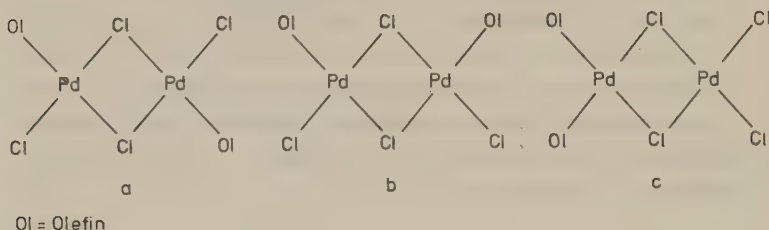


Abb. 19

Bisher wurden keine experimentellen Anhaltspunkte für die Existenz solcher Isomeren gefunden.

Eine Reihe von dimeren Olefinkomplexen aus acyclischen und cyclischen Monoolefinen wurde von R. HÜTTEL und Mitarbeitern (7,9,20,70) dargestellt und ihre Reaktivität untersucht.

Cyclische 1,3 - Diene reagieren mit Lösungen von PdCl_2 in wässriger Essigsäure sofort zu π - Allyl-Komplexen (11), ohne daß das Auftreten von Olefinkomplexen beobachtet wird. In wenig polaren Lösungsmitteln gelang M.DONATI und C. CONTI (71) jedoch die Isolierung eines zweikernigen Olefinkomplexes des 1,3 - Cyclooctadiens. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnten auch wir dimere Olefinkomplexe des 1,3 - Cycloheptadiens und des 1,3 - Cyclooctadiens gewinnen. 1,3-Cyclohexadien liefert dagegen ausschließlich einen dreikernigen Olefinkomplex (siehe S. 30). Cis - trans - 1,3 - Cyclo-decadien reagiert mit $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$ in 70 proz. Essigsäure

zu einem Gemisch von zwei- und dreikernigem Olefin-komplex im Verhältnis 44 : 56%. Die Isolierung der Einzelkomponenten war wegen der geringen Substanzmenge und der Schwerlöslichkeit des Produkts nicht möglich.

Folgende dimere Cycloolefinkomplexe wurden rein isoliert und charakterisiert:

Tabelle 1:

Ausgangsolefin	Schmp. (Zers.)	Ausb.	Farbe
Inden	177° C	90%	hellrostrot
1,3-Cycloheptadien	198° C	91%	ocker
trans-Cycloocten	168° C	88%	dunkelocker
1,3-Cyclooctadien	115-120° C (Lit.: 110°C)	47% -	mittelbraun braun (71))
cis-Cyclononen	150° C	88%	hellocker
trans/trans - 1,5 - Cyclo- dodecadien	138° C	20%	dunkelgelb

H. DIETL (11) konnte erstmals NMR-Spektren der Olefinkomplexe des cis - Cyclooctens und des trans - Cyclo-
decens aufnehmen, vermochte jedoch nicht sie zu deuten.
Auch der Olefinkomplex des cis - Cyclononens besitzt
eine zur Aufnahme eines NMR-Spektrums ausreichende
Löslichkeit in Deuteriochloroform. Anhand dieses Spektrums
sei eine erstmalige Analyse der Protonenresonanzen
dieses Komplextyps vorgenommen.

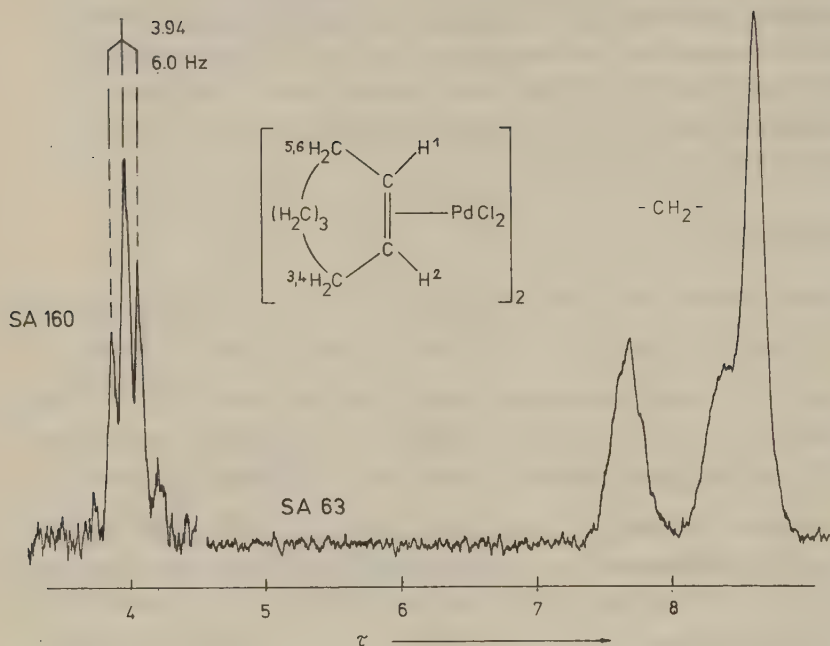


Abb. 20: NMR-Spektrum von Di- μ -chloro-dichloro-bis(cis-cyclononen)-dipalladium aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Man erkennt ein Triplet mit zwei Seitenbanden bei $\tau = 3.94$ (Olefinprotonen, Intensität gef. : 1.74; ber.: 2) und zwei breite, wenig aufgelöste Multipletts bei $\tau = 7.65$ (Intensität gef.: 4; ber.: 4) und $\tau = 8.59$ (Intensität gef.: 10; ber.: 10), die den Methylenprotonen zuzuordnen sind.

Die Olefinprotonen H^1 , H^2 haben die gleiche chemische Verschiebung und daher eine Kopplungskonstante $J_{1,2} = 0$ Hz. Sie werden durch die angrenzenden Methylenprotonen H^3 bis H^6 ($\tau = 7.65$) in ein Triplett aufgespalten mit einer scheinbaren Kopplungskonstanten $J_{2/3,4} = J_{1/5,6} = 6$ Hz. Die Erscheinung, daß die Kopplungskonstante $J_{1,2} 0$ Hz beträgt, bedingt das Auftreten von virtuellen "long range" Kopplungen (72) mit negativem Vorzeichen. Diese liegen in der Größenordnung von 3 Hz, so daß die beobachteten Kopplungskonstanten $J_{2/3,4}$ und $J_{1/5,6}$ um diesen Betrag zu klein ausfallen. Die wahren Kopplungskonstanten müssen daher einen Wert von etwa 9 Hz besitzen.

E. Dreikernige Olefinkomplexe

Der erste und bisher einzige Vertreter der dreikernigen Olefinkomplexe (dreikernige Allylkomplexe siehe S. 51) wurde 1964 von R. HÜTTEL und H.J. NEUGEBAUER (73) dargestellt. Sie setzten Diphenylacetylen mit Bisbenzonitril-palladiumchlorid in einem Gemisch Chloroform/Äthanol (3:1) um und erhielten einen rotbraunen, kristallisierten Komplex der Summenformel $(C_{28}H_{20})_2 (PdCl_2)_3$. Sie konnten zeigen, daß ihm die folgende Struktur zukommt.:

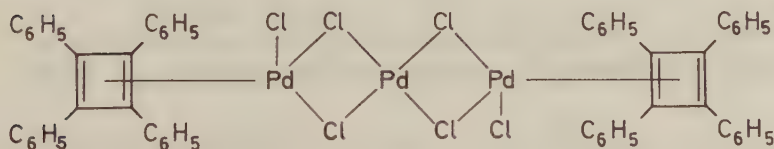


Abb.21: Struktur des dreikernigen Olefinkomplexes
 $[(C_{28}H_{20})_2 (PdCl_2)_3]$

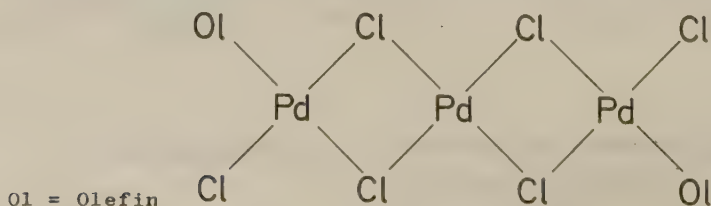
Das Infrarot-Spektrum der Verbindung ist dem des Tetraphenylcyclobutadien · NiBr₂ Komplexes außerordentlich ähnlich. Das brückegebundene PdCl₂ läßt sich durch Reaktion mit Dimethylformamid aus dem Komplex entfernen.

Es gelang uns, mehrere dreikernige Olefinkomplexe aus cyclischen Mono- und Diolefinen herzustellen und durch Reaktionen (siehe S. 36 ff.) zu charakterisieren. Im Falle der 1,3 -Cyclodiene entstehen diese ockerfarbenen bis dunkelbraunen Komplexe häufig im Gemisch mit den entsprechenden η - Allylkomplexen, die eine wesentlich bessere Löslichkeit besitzen und aus den Mutterlaugen der Umsetzungen isoliert werden können.

Tabelle 2: Dreikernige Olefinkomplexe

Ausgangsolefin	Schmp. (Zers.)	Ausb.	Farbe
Cyclopenten	126° C	97%	dunkelbraun
Inden	130° C	90%	braunviolett
1,3-Cyclohexadien	120° C	22%	braun
1,3-Cycloheptadien	122° C	34%	rotbraun
1,3-Cyclooctadien	140° C	83%	ocker
t.t.t.-1,5,9-Cyclododecatrien	203° C	74%	hellocker

Die dreikernigen Olefinkomplexe besitzen die folgende Struktur (bezüglich Isomeriemöglichkeiten vergl. S 26):



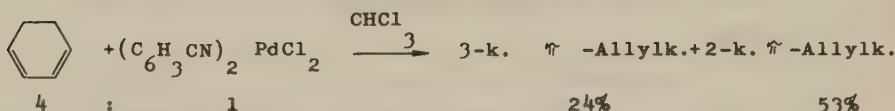
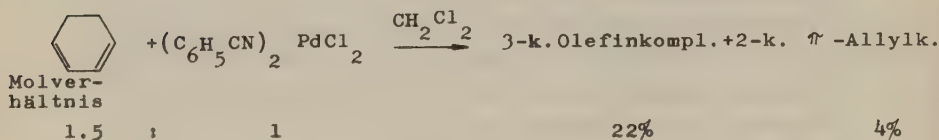
Dies wurde bereits anhand des Tetraphenylcyclobutadienkomplexes (73) gezeigt. Auch der Vergleich der Infrarotspektren der hier dargestellten Verbindungen mit den Spektren der entsprechenden zweikernigen Komplexe zeigt erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede. Dies gilt insbesondere für den Bereich der komplexierten und freien C = C-Doppelbindungen (1675 bis 1470 cm^{-1}). Lediglich geringe Änderungen in den Intensitäten der Banden sind zu beobachten.

Ob ein-, zwei- oder dreikernige Olefinkomplexe auftreten, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Dies ist in der folgenden Tabelle am Beispiel des Indens gezeigt:

Tabelle 3: Reaktionsmöglichkeiten von Bisbenzonitril-palladiumchlorid mit Inden (Ol = Inden)

Molverhältnis PdCl_2 :Inden	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausb.
1:33	in Benzol, 20°C, inverses Verfahren	$\text{Ol}_2 \text{PdCl}_2$	28%
		$(\text{Ol PdCl}_2)_2$	72%
1:27	ohne Lösungsmittel, 20°C	$\text{Ol}_2 \text{PdCl}_2$	23%
		$(\text{Ol PdCl}_2)_2$	77%
1:4	in Methylenchlorid, 20°C	$(\text{Ol PdCl}_2)_2$	90%
1:1.5	in Benzol, 20°C	$\text{Ol}_2 \cdot (\text{PdCl}_2)_3$	90%

Im Falle der 1,3 - Diene des Sechs-, Sieben- und Achtrings verläuft diese Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von den Reaktionsbedingungen erheblich komplizierter, da häufig auch π - Allylkomplexe im Reaktionsgemisch auftreten, z. B.:



(k. = kernig)

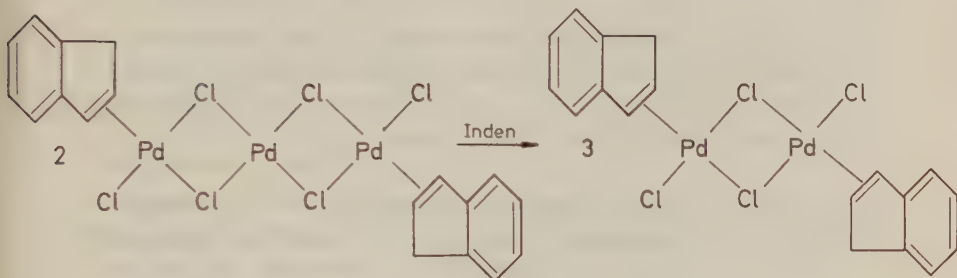
Schema II

Es ist anzunehmen, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen zwischen den verschiedenen Komplexarten handelt:



Schema III

Die Beweglichkeit dieser Gleichgewichte ist durch die Schwerlöslichkeit der Komplexe eingeschränkt. Es gelingt jedoch, den dreikernigen Olefinkomplex des Indens durch Reaktion mit einem kleinen Überschuß des Olefins quantitativ in den zweikernigen Komplex überzuführen:

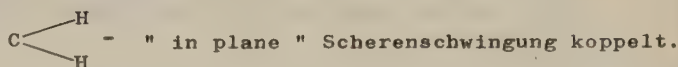


Gleichung IV

F. Die Infrarot-Spektren der Olefinkomplexe

Die Komplexierung der C = C-Doppelbindung durch Metallionen bewirkt eine Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz ν C = C nach kleineren Wellenzahlen. Dies entspricht einer Verminderung der Bindungsordnung (13). Nach E.O. FISCHER und H. WERNER (74) ist das Ausmaß der Verschiebung ein empfindlicher Nachweis für die Bindungsstärke zwischen Olefin und dem Zentralatom. M.J.GROGAN und K.NAKAMOTO (75) wiesen jedoch darauf hin,

daß diese Änderung von $\Delta \nu$ C=C nur ein qualitatives Maß für die Stärke der Koordination sein kann, da diese Valenzschwingung mit anderen Absorptionsfrequenzen, z. B. der



Bei den Olefinkomplexen des Platins liegt die Verschiebung $\Delta \nu$ C=C bei etwa 145 Wellenzahlen (16), bei denen des Golds bei etwa 130 cm^{-1} (11) und beim Silber nur bei 60 bis 70 cm^{-1} (76).

Tabelle 4: Bathochrome Verschiebung der C=C-Valenzschwingungsfrequenzen bei Olefin-Palladium (II) chlorid-Komplexen

Olefin	Komplex- typ	C=C Olefin(cm^{-1})	C=C [†] Kompl. (cm^{-1})	$\Delta \text{C}=\text{C}$ (cm^{-1})	Lit.
Äthylen	2 k.	1647 [*]	1527	120	(75)
Inden	2 k./3 k.	1608 ⁺	1478	130	
Cyclopenten	3 k.	1620 ⁺	IR-inaktiv		
1,3-Cyclohexadien	3 k.	1638 ⁺	IR-inaktiv		(11)
1,3-Cycloheptadien	2 k./3 k.	1618 ⁺	1508	110	
cis-Cycloocten	2 k.	1653 ⁺	1520	133	
trans-Cycloocten	2 k.	1650 ⁺	1510	140	
1,3-Cyclooctadien	2 k./3 k.	1630 ⁺	1500	130	
cis-Cyclononen	2 k.	1655 ⁺	1508	147	(11)
trans-Cyclodecen	2 k.	1660 ⁺	1529	131	
cis/trans - 1,5 - Cyclododecadien	2 k.	1650 ⁺	IR-inaktiv		
t.t.t.-1,5,9-Cyc- lododecatrien	3 k.	1675 ⁺	1530	140	

+ aufgenommen in flüss. Phase

* aufgenommen in gasförmigem Zustand

† aufgenommen in KBr

Aus der Tabelle ersieht man, daß sich die Frequenzverschiebungen im Bereich von 110 cm^{-1} (Cycloheptadien-Komplex) bis 147 cm^{-1} (cis - Cyclononen-Komplex) bewegen. Im Äthylenkomplex ist das Olefin nur schwach an das Zentralatom gebunden ($\Delta \nu \text{ C}=\text{C } 120\text{ cm}^{-1}$); der Komplex kann in vielen Fällen als Ausgangsverbindung zur Darstellung anderer Palladium - Olefin - Komplexe eingesetzt werden (25). Der Cycloheptadien-Komplex ist wenig beständig und wandelt sich schon in festem Zustand schnell unter HCl - Abspaltung in den π - Allylkomplex um. Auch beim Cyclooctadien-Komplex ($\Delta \nu \text{ C}=\text{C } 130\text{ cm}^{-1}$) ist diese Reaktion zu beobachten; sie erfolgt jedoch erheblich langsamer. Die Komplexe, deren Frequenzverschiebung größer als 130 cm^{-1} ist, sind an der Luft sehr beständig. Dies ist bei den Derivaten des cis- und trans- Cyclooctens der Fall, die an der Luft über einen langen Zeitraum hinweg keinerlei Veränderung erleiden.

Eine Ausnahme stellt der cis - Cyclononen - Komplex dar, der sich trotz einer großen bathochromen Verschiebung ($\Delta \nu \text{ C}=\text{C } 147\text{ cm}^{-1}$), durch Erhitzen in Essigsäure schnell in den entsprechenden π - Allylkomplex umwandelt.

G. Reaktionen der Olefinkomplexe

1) Überführung in π - Allylkomplexe

a) Zweikernige Olefinkomplexe

Die Olefinkomplexe des 1,3 - Cycloheptadiens und des 1,3-Cyclooctadiens wandeln sich ohne Lösungsmittel bereits beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Chlorwasserstoffgas in die entsprechenden π - Allylkomplexe um. In Essigsäure erfolgt diese Reaktion

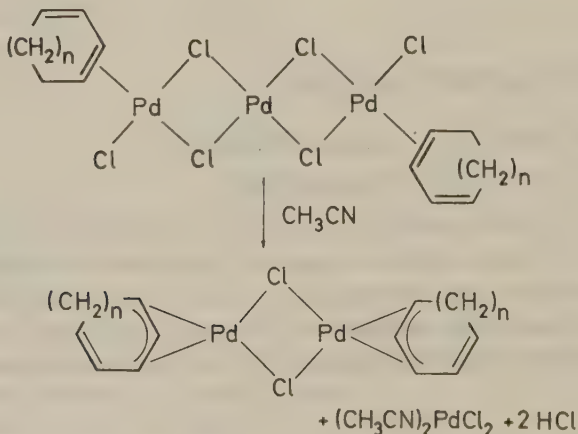
erheblich schneller und verläuft praktisch quantitativ. Auch der Olefinkomplex des cis-Cyclononens läßt sich durch 15 Minuten langes Kochen unter Rückfluß in natrium-acetathaltiger Essigsäure in 45% Ausbeute in den π -Allylkomplex überführen.

Setzt man Acetonitril als Reaktionsmedium ein, so wird aus den Olefinkomplexen der cyclischen Monoene das Olefin verdrängt. Dagegen erfolgt bei den Komplexen der cyclischen 1,3 - Diene quantitative Umsetzung zu den π - Allylkomplexen.

b) Dreikernige Olefinkomplexe

Hier hat sich Acetonitril als Lösungsmittel bewährt, da in ihm das brückengebundene PdCl_2 als $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ aus dem Komplex entfernt wird. Die Basizität des Solvens ist jedoch zu gering, um das Dien aus seiner Bindung an das Palladium zu verdrängen, oder den gebildeten π - Allylkomplex symmetrisch zu spalten (vergl. S. 55).

Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

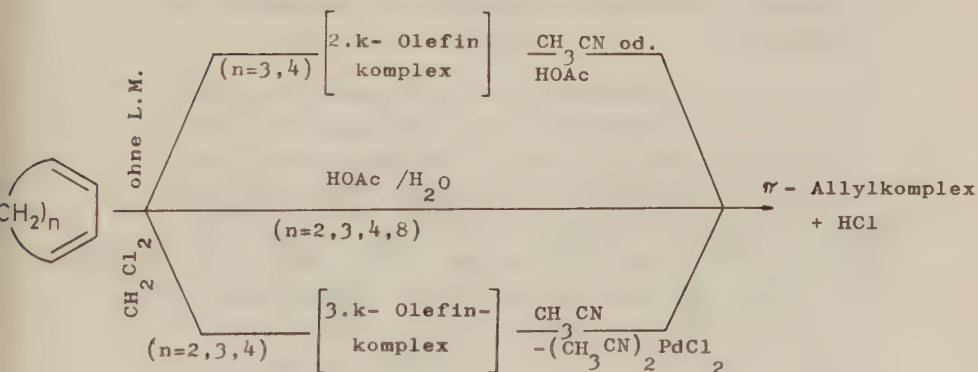


Gleichung V

Sie wurde bei den Komplexen der 1,3 - Diene des Sechs-, Sieben- und Achtring durchgeführt.

Der Olefinkomplex (Gemisch aus 2- und 3-kernigem Komplex) des trans/trans - 1,3 - Cyclodecadiens läßt sich weder in Essigsäure, noch in Acetonitril in einen π - Allylkomplex umwandeln.

Die Reaktion der cyclischen 1,3 - Diene mit Palladiumchlorid kann auf verschiedenen Wegen verlaufen, führt aber letztlich immer zum π - Allylkomplex als Endprodukt:



Schema IV

2) Zerlegung der Komplexe

a) Hydrolyse

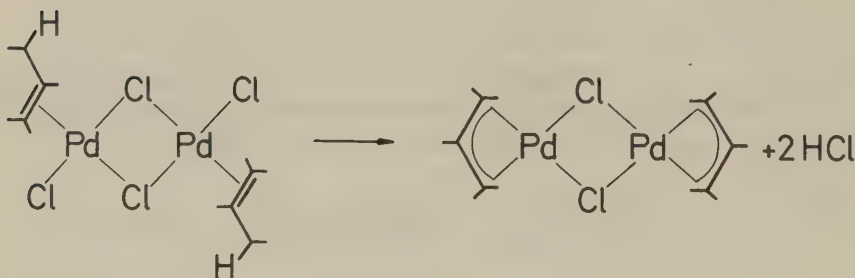
Bei der hydrolytischen Spaltung des zweikernigen Olefinkomplexes des trans - Cyclooctens mittels Wasser erhielt man nach gaschromatographischer Analyse 89% cis - Cycloocten, 6% 1,3 - Cyclooctadien und 1% trans - Cycloocten.

b) Pyridinolyse

Pyridin setzt aus sämtlichen Olefinkomplexen das Ausgangsolefin frei und reagiert zum blaßgelben $(C_5H_5N)_2 PdCl_2$. Isomerisierungen der Ausgangsolefine wurde hierbei nicht beobachtet.

III. π - Allyl - Palladiumchloridkomplexe

Die wohl interessanteste Reaktion der Olefinkomplexe ist ihr Übergang in π - Allylkomplexe unter Abspaltung von Chlorwasserstoff:



Gleichung VI

W.W.PRICHARD (77) stellte 1952 aus 1,3 - Butadien und $HCo(CO)_4$ den ersten π - Allylkomplex eines Übergangsmetalls dar. P.E.SLADE und H.B. JONASSEN (78) erhielten 1957 den ersten π - Allylkomplex des Palladiums. Jedoch wurde die Konstitution der Komplexe erst in den Jahren 1961/62 richtig gedeutet (79,80).

A. Darstellung der π - Allylkomplexe

- 1) Die erste direkte Synthese von π - Allylkomplexen ging von Allylalkohol (6) bzw. Allylhalogeniden (7,81) aus.
- 2) Aus Olefinen und Olefinkomplexen

Die bequemste Darstellungsmethode ist die Reaktion von Olefinen mit einer gesättigten (130 mmol) Lösung von Palladiumchlorid in 50 proz. Essigsäure (7). Eine Variante, die in dieser Arbeit teilweise bevorzugt wurde, ist der Einsatz von Natriumtetrachloropalladat in 70 proz. Essigsäure.

C. KÖNIG (82) stellte π - Allylkomplexe aus Olefinen in wasserhaltigem Dioxan her. Er konnte zeigen, daß in wasserfreien Medien die Allylkomplexbildung nicht oder nur minimal abläuft. Die Beachtung dieser Tatsache erlaubte uns im Falle der cyclischen 1,3 - Diene die Isolierung der zwei- und dreikernigen Olefinkomplexe, die in wasserhaltigen Lösungsmitteln nicht faßbar sind. Wie bereits gezeigt wurde, ist hier das Bestreben zur Weiterreaktion so groß, daß im Reaktionsgemisch häufig auch die entsprechenden π - Allylkomplexe entstehen. Ihre Abtrennung bereitet jedoch keine Schwierigkeiten (S.32).

Ein einfacher Versuch zeigt deutlich, daß bereits Spuren von Wasser die Bildungsgeschwindigkeit der π - Allylkomplexe merklich erhöhen: Die Reaktion von 1,3 - Cyclooctadien mit einer Suspension von Palladiumchlorid in wasserfreier Essigsäure benötigt etwa 4 Tage bis zur Vollendung während der Zusatz von einem Tropfen Wasser die Reaktionszeit auf weniger als einen Tag verkürzt.

3) Aus Allenen und 1,3 - Dienen

Allen reagiert mit Bisbenzonitril-palladiumchlorid zu einem π - Chlorallylkomplex (83):

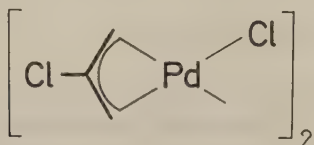
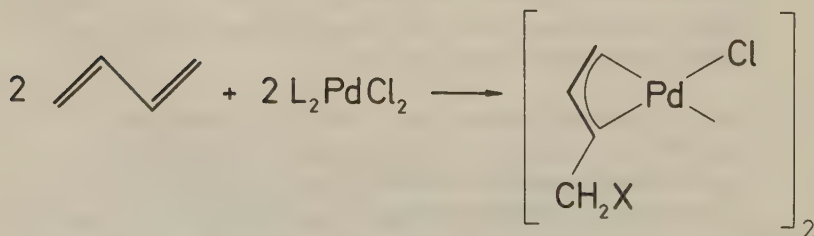


Abb. 23

P.E.SLADE und H.B.JONASSEN (24,78) stellten aus 1,3 - Butadien und Bisbenzonitril-palladiumchlorid in Benzol einen Komplex der Summenformel $[(C_4H_6PdCl)_2]$ her, der nach anfänglich falscher Formulierung von B.L.SHAW (79) richtig gedeutet wurde. SHAW et al. erhielten bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel die analoge, methoxysubstituierte Verbindung (84):



X = Cl, OCH₃

Gleichung VII

Im Gegensatz hierzu entsteht aus 2,5 - Dimethyl - 2,4 - hexadien ein α, β - ungesättigter Allylkomplex:

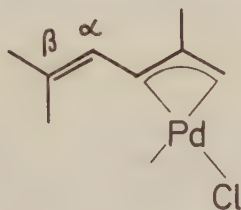


Abb. 24

H. DIETL (11) setzte cyclische 1,3 - Diene (Sechs-, Sieben- und Achtring) mit Palladiumchlorid in 50 proz. Essigsäure um und erhielt mit Ausnahme des 1,3 - Cyclohexadiens, das ein gesättigtes Produkt ergibt, ungesättigte Allylkomplexe in Ausbeuten von 55-81%.

Bei Verwendung von Natriumtetrachloropalladat in 70 proz. Essigsäure erhielten wir aus

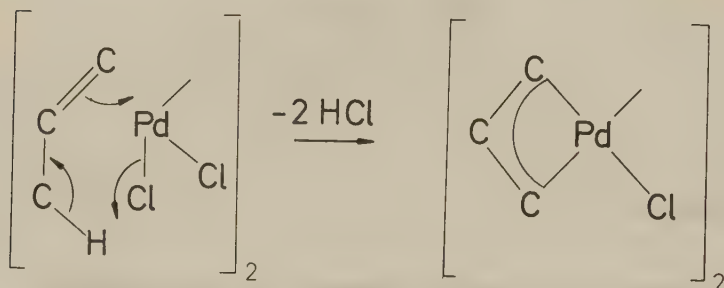
- 1,3 -Cyclohexadien
- 1,3 -Cycloheptadien
- 1,3 -Cyclooctadien
- 1,3 -Cyclododecadien

quantitative Ausbeuten an π - Allylkomplexen.

Mit Hilfe der Raman - Spektroskopie können wir im Falle des Sieben- und Achtrings zeigen, daß es sich um α, β - ungesättigte Allylkomplexe handelt, deren C=C-Doppelbindung in merklicher Konjugation zur Allylgruppe steht (siehe S. 66).

B. Die Struktur der π - Allylkomplexe

Der Übergang der Olefinkomplexe in π - Allylkomplexe vollzieht sich unter Abspaltung eines Protons aus der Allylstellung des Olefins und eines Chloridanions vom Palladium:



Schema V

Das formal entstandene Allylanion zeigt einen vollständigen Ladungsausgleich:

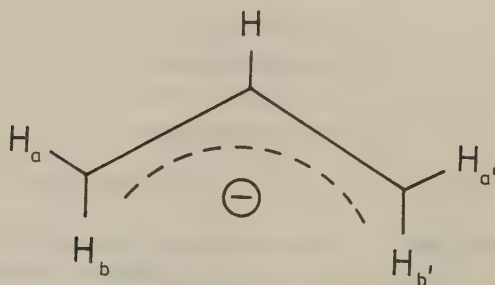


Abb. 25

Hierdurch nimmt die sp^2 -hybridisierte (85) Allylgruppe überwiegenden π - Bindungscharakter zum Zentralatom an. Ihre π - Elektronen füllen durch Orbitalüberlappung zwei leere dsp^2 -Hybridorbitale des Palladiums:

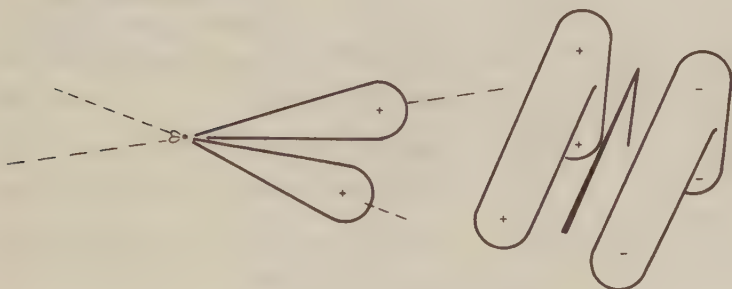
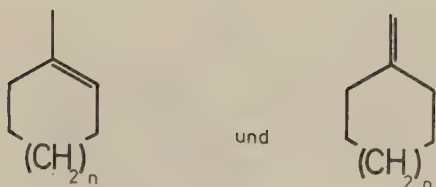
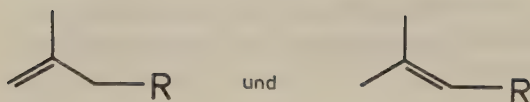


Abb. 26

Die Rückbindung erfolgt über gefüllte d - Orbitale in die antibindenden π^* Orbitale der Allylgruppe (vergl. S. 5). Die kernmagnetischen Resonanzspektren aller π - Allylkomplexe zeigen, daß im Allylanion tatsächlich ein vollständiger Ladungsausgleich herrscht. Man erkennt übereinstimmend die Gleichwertigkeit der Protonen H_a und H_a , bzw. H_b und H_b (Abb. 25) (80). Einen chemischen Beweis lieferten R. HÜTTEL, H. CHRIST (86) und H. DIETL (11). Sie konnten zeigen, daß aus Paaren von isomeren Olefinen jeweils dieselben Allylkomplexe, beziehungsweise Komplexgemische (87), entstehen:



$n = 5, 9$

liefern jeweils
identische Komplexe,
bzw. Komplexgemische

Abb. 27

Eine Vielzahl von Röntgenstrukturanalysen (88) erbrachten eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der aufgeführten Untersuchungen.

C. η - Allylkomplexe aus cyclischen Monoolefinen

R.HÜTTEL, H.CHRIST und H.DIETL (10,20,21,70,86) setzten eine größere Anzahl von Cycloolefinen mit Palladiumchlorid um. Sie fanden bezüglich Bildung, Konstitution (siehe S.57) und Reaktivität eine starke Abhängigkeit von der Ringgröße des zugrundeliegenden Olefins. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Zusätzlich sind in sie auch unsere neuen Resultate am cis - Cyclononen und trans - Cycloundecen aufgenommen, so daß nun eine lückenlose Reihe von Fünf- bis zum Zwölfring vorliegt.

Tabelle 5: π - Allylkomplexe der cyclischen Monoolefine

Ausgangsolefin	Reaktions-bed.	Schmp. (Zers.)	Ausbeute
Cyclopenten	HoAc 50%, 4°C	-	- +) (11)
Cyclohexen	HoAc 50%, 20°C, 15min	90-95°C	1.4%
Cyclohepten	HoAc 50%, Rückfl., 1h	137-141°C	39% ++)
cis-Cycloocten	HoAc 50%, Rückfl.	-	-
trans-Cycloocten	HoAc 50%, Rückfl.	-	- ++)
cis-Cyclononen	Eisessig/NaOAc, Rückfl., 15 min	130-135°C	45%
trans-Cyclodecen	HoAc 50%, Erwärmen	-	- ++)
trans-Cycloundecen	HoAc 70%, Rückfl., 1h	160°C	8%
Cyclododecen (bel. Verh. cis/trans)	HoAc 50%, Rückfl., 1h	165-170°C	30-40% ⁽¹¹⁾

+) Reaktion verläuft, unter Bildung von viel Pd, in
anderer, unübersichtlicher Richtung

++) Reaktion bleibt beim Olefinkomplex stehen.

Die Tabelle deckt die sehr unterschiedliche Bildungstendenz gleicher Allylkomplexe auf. Zwar bilden sich

anfänglich schnell die braunen, schwerlöslichen Olefinkomplexe. Es ist ihnen aber - abhängig von der Ringgröße - häufig die Weiterreaktion zum π - Allylkomplex versagt.

Beim Cyclohexen gelingt die Isolierung des Allylkomplexes in nur 1.2% Ausbeute. Präparativ vorteilhafter wird er aus 1,3 - Cyclohexadien dargestellt, das während der Reaktion durch überschüssiges Olefin hydriert wird.

H.DIETL (11) gelang es nicht, aus cis - Cycloocten, selbst durch längeres Rückflußkochen, einen Allylkomplex darzustellen. Auch wir konnten, trotz mehrerer Versuche, ausgehend von cis - Cycloocten, 3 - Chlor - cycloocten - (1) und 3 - Brom - cycloocten - (1) nicht zum π - Allylkomplex gelangen. Selbst trans - Cycloocten, das ein gespanntes und damit reaktionsfreudiges Ringsystem darstellt, zeigt das gleiche Verhalten.

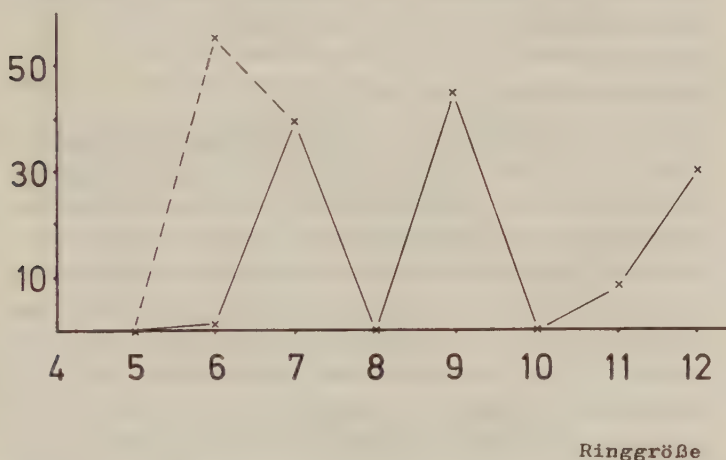
Aus cis - Cyclononen erhält man in 45% Ausbeute einen π - Allylkomplex. Er ist an der Luft monatelang ohne merkliche Zersetzung haltbar.

Auch der Elfring liefert, allerdings in nur 8% Ausbeute, einen beständigen π - Allylkomplex. Er entsteht jedoch stets im Gemisch mit dem dreikernigen, weniger gut löslichen, braunen π - Allylkomplex, von dem er über eine Säule mit Kieselgelfüllung durch Eluieren mit Methylencchlorid abgetrennt werden kann.

Cyclododecen (sowohl cis -, als auch trans - Isomeres) liefert in Ausbeuten von 30 bis 40% den π - Allylkomplex und deutet den allmählichen Übergang zu einem, den offenkettigen Olefinen ähnlichen Reaktionsverhalten, an.

Trägt man in einem Diagramm die Komplexausbeute gegen die Ringgröße auf kommt man zu folgendem Bild:

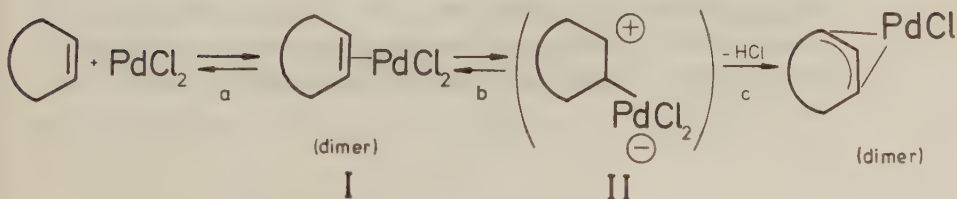
Ausbeute (%)



(X): "gesättigter" Allyl-Komplex aus 1,3 - Cyclohexadien

Abb. 28

Zur Interpretation dieses Diagramms soll von dem folgenden Mechanismus der Bildung von Allylkomplexen ausgegangen werden:



Betrachtet man dieses Reaktionsschema, so ergeben sich folgende Möglichkeiten:

1) Konkurrierende Reaktionen (vgl. S. 50).

Diese können formal durch Angriff von Wasser nach den Schemata (S. 1, S. 50) erfolgen. Man erhält gesättigte, bzw. α , β - ungesättigte Carbonylverbindungen (10). Ausgehend von der Stufe der Olefinkomplexe (I) können dazu noch dehydrierende Dimerisierungen des Ausgangs-olefins (8), Bildung von Alkenylacetaten (89) und Disproportionierung (11) auftreten.

2) Reaktionsschritte (b) und (c)

Die Zwischenstufe II, die hier ionisch formuliert ist (vgl. S. 52 ff), kann, abhängig von der Ringgröße, energetisch zu aufwendig sein. Der Reaktionsschritt (b) beinhaltet den vorübergehenden Verlust eines der zwei sp^2 -Zentren. Dies kann zu einer Erhöhung des "internal strain" (90) des Ringsystems führen, zumal mittlere Ringe das Bestreben zeigen, durch Ersatz eines Gliedes mit vierfacher Koordination (sp^3) durch eines mit dreifacher Koordination (sp^2) ein Nachlassen der konformativen Spannung zu erreichen (91).

Einen deutlichen Hinweis darauf, daß der Reaktionsschritt (b) die größte energetische Barriere darstellt, gibt die Reaktion von 1,3 - Cyclohexadien mit Palladiumchlorid:

In Lösung entsteht durch Wasserstoff - Übertragung aus überschüssigem Olefin quantitativ der gesättigte

π - Allylkomplex, der somit eine sehr starke Bildungstendenz besitzen muß. Auch im Falle des Achtringolefins sind bei einigen anderen Metallen, z.B. dem Kobalt (92) π - Allylkomplexe bekannt. Ebenso zeigt

das Molekülmodell, daß eine Einebnung in das Allylsystem durchaus möglich erscheint.

Wenn, wie man aufgrund der schnellen Bildung der π - Allylkomplex aus cyclischen 1,3 - Dienen annehmen kann, die Bildung eines Carboniumions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, so kann sie durch die in Stufe II auftretende konformative Spannung so verlangsamt werden, daß im Falle des Acht- und Zehnrings selbst die Aussicht, nach Durchlaufen dieser Zwischenstufe zu insgesamt drei sp^2 - Zentren zu kommen, nicht zur Überwindung dieser Energiebarriere führt. Läßt man bei höheren Temperaturen reagieren, kommt es zur Dissoziation des Olefinkomplexes, beziehungsweise zum oxidativen Angriff am mobiler gewordenen Ringsystem.

Es gibt bisher keinen Hinweis darauf, daß der Schritt (c) einen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen ausübt.

D. π - Allylkomplexe aus cyclischen 1,3-Dienen

Tabelle 6: Bildung der π - Allylkomplexe mit $Na_2 PdCl_4$ in 70 proz. Essigsäure

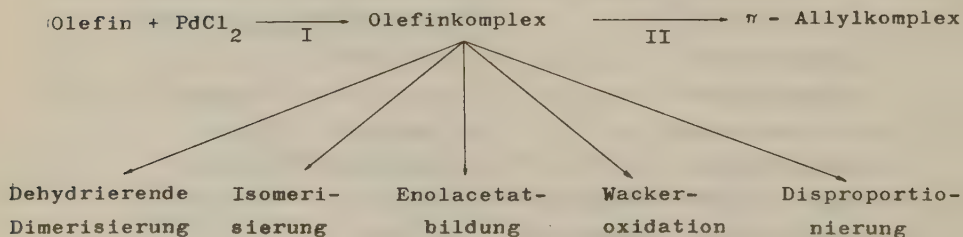
Ausgangsolefin	Reaktionszeit	Ausbeute
1,3-Cyclopentadien	10 h/-15°C	-
1,3-Cyclohexadien	5 min/20°C	quant. (Lösung)
1,3-Cycloheptadien	20 min/20°C	quant.
1,3-Cyclooctadien	30 min/20°C	quant.
cis,trans-1,3-Cyclodecadien	3 d/20°C	-
cis,trans-1,3-Cyclododecadien	4 h/20°C	quant.

Mit Ausnahme des 1,3 - Cyclopentadiens und des 1,3 - Cyclohexadiens entstehen alle Komplexe in quantitativer Ausbeute. Beim Cyclopentadien konnten wir bei 15°C kurzzeitig gelbe Kristalle erkennen. Isolierbar war jedoch nur eine ockerfarbene Verbindung der Summenformel $(\text{Olefin}_4 \cdot \text{PdCl}_2)$.

Im Falle des 1,3 - Cyclohexadiens ist eine Isolierung des Komplexes nur in geringer Ausbeute möglich, da der gebildete π - Allylkomplex sehr schnell unter Disproportionierung und Oxidation des Allylliganden zerstört wird. Man erkennt jedoch die quantitative Reaktion an der Hellgelbfärbung der dunkelbraunen Reaktionslösung innerhalb von 5 Minuten. Führt man die Reaktion in Acetonitril durch, so gelingt es auch hier nach zwölfstündiger Reaktionsdauer bei 20°C den π - Allylkomplex in quantitativer Ausbeute zu isolieren.

Es fällt auf, daß die cyclischen 1,3 - Diene erheblich schneller als die entsprechenden Monoolefine reagieren. Die quantitativen Ausbeuten beruhen auf diesem gesteigerten Bildungsbestreben.

Konkurrierende Reaktionen gehen in den meisten Fällen (vgl. S. 1) vom intermediär gebildeten Olefinkomplex aus (Schema VII):



Schema VII

Die Bildung des π - Allylkomplexes muß erheblich schneller verlaufen als die im Schema aufgeführten Reaktionsverzweigungen von der Stufe des Olefinkomplexes aus.

Nur im Falle des Sechserings ist eine rasche Weiterreaktion des Allylkomplexes in Gegenwart von Wasser festzustellen. H. DIETL konnte keine Carbonylverbindung isolieren. Dies ist nicht unverständlich, da die Weiterreaktion des Allylliganden unter hauptsächlichster Bildung von Benzol bevorzugt ist.

Die Beobachtung, daß bei der Reaktion der cyclischen 1,3 - Diene mit PdCl_2 in wässriger Essigsäure kein brauner Olefinkomplex zu erkennen ist, sondern sofort der gelbe π - Allylkomplex entsteht, erlaubt eine qualitative Aussage zu den Reaktionsgeschwindigkeiten von Schritt I und Schritt II von Schema VII:

Der Reaktionsschritt II muß deutlich schneller verlaufen, da sich sonst der Olefinkomplex anreichern würde und man sein Auftreten während der Reaktion beobachten könnte. Umgekehrt verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den cyclischen Monoolefinen. Hier ist der Olefin-komplex isolierbar; die Weiterreaktion zum π - Allylkomplex erfolgt langsam. Dadurch kommen die konkurrierenden Reaktionen besser zum Zuge und die Komplexausbeuten gehen zurück.

Es gelang uns, dreikernige π - Allylkomplexe des 1,3 - Cyclohexadiens und des 1,3 - Cyclooctadiens zu isolieren. Beide Substanzen sind ockerfarben und schwer löslich. Ihre Infrarot-Spektren (siehe S. 91, 107) sind

denen der entsprechenden zweikernigen η -Allylkomplexe sehr ähnlich. Es liegt nahe, daß ihre Struktur in Analogie zu den dreikernigen Olefinkomplexen und dem von I.I. MOISEEV und Mitarbeitern (93) erstmals aus Triphenylcyclopropen dargestellten dreikernigen η -Allylkomplex des Palladiumchlorids folgendermaßen zu formulieren ist:

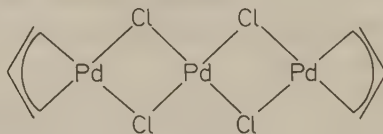


Abb. 29

E. Zum Mechanismus der Bildung der η -Allylkomplexe aus 1,3 - Cyclo Dienen

Der Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten der Allylkomplexe aus cyclischen Monoolefinen (vgl. 11)) und cyclischen Dienen legt nahe, daß - wie auf S. 47 ausgeführt - dieser Unterschied auf der unterschiedlichen Geschwindigkeit des Schrittes b beruht. In der Sprache der Valence Bond-Methode beinhaltet dies die Resonanzstabilisierung

einer ionischen Zwischenstufe II (Schema VI) durch die benachbarte Doppelbindung:

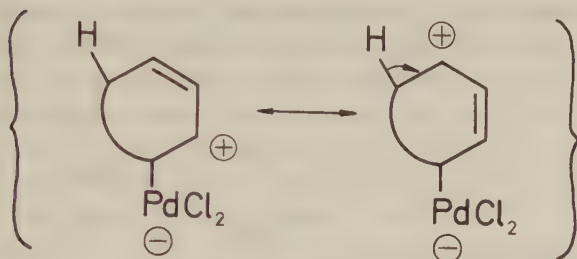


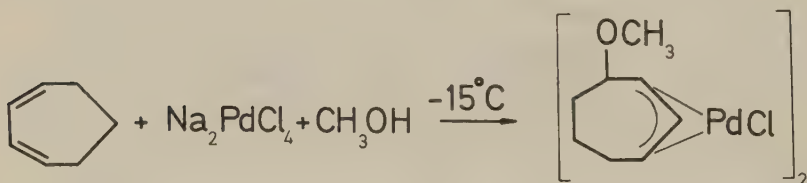
Abb. 30

Aus dem Olefinkomplex des 1,3 - Diens entsteht ein mesomeriestabilisiertes Allylkation, das durch Eliminierung eines Protons und Lösen der σ - Bindung zum Palladium in das Allylanion übergeht.

Verläuft die Bildung der π -Allylkomplexe nach einem ionischen Mechanismus, so ist eine Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeit zu erwarten. Dies ist tatsächlich der Fall. In Solventien geringer Polarität (Chloroform, Methylenchlorid, Benzol) läßt sich der Olefinkomplex isolieren. In Lösungsmitteln stärkerer Polarität (z.B. wässrige Essigsäure, Acetonitril) erfolgt schnelle Weiterreaktion zum π - Allylkomplex.

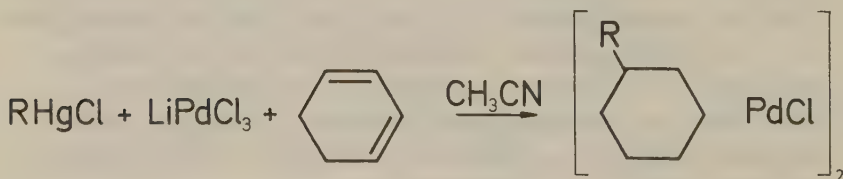
In einigen Fällen gelingt es, durch Zusatz von Lewis - Basen, das auftretende Carboniumion abzufangen:

So entsteht bei der Reaktion der 1,3 - Cycloodiene mit einer methanolischen Lösung von Na_2PdCl_4 bei tiefen Temperaturen (-20°C) die entsprechenden methoxysubstituierten η - Allylkomplexe (50, 94) z.B.:



Gleichung VIII

R.F.HECK (95) setzte $\text{R} - \text{Hg} - \text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Aryl}$) als Abfangreagens ein und erhielt arylsubstituierte η - Allylkomplexe z. B.



Gleichung IX

Im Falle der cyclischen 1,3 - Diene ist eine ausreichende Konjugation der Doppelbindungen die Voraussetzung für eine schnelle Reaktion. E.A.BRAUDE (96) ermittelte aus den molaren Extinktionskoeffizienten die Diederwinkel Θ zwischen den C=C-Doppelbindungsebenen cyclischer 1,3 - Diene. Er fand für das 1,3 - Cyclodecadien einen Diederwinkel von 60° . Dies bedeutet, daß keine nennenswerte Konjugation mehr vorhanden sein kann und erklärt, daß sich durch Reaktion mit Palladiumchlorid zwar ein Gemisch aus zwei- und dreikernigem Olefinkomplex bildet, aber die Weiterreaktion zum π - Allylkomplex ausbleibt.

Das 1,3 - Cyclooctadien besitzt einen Diederwinkel Θ von 41° und weist damit noch eine merkliche Konjugation der Doppelbindungen auf. Dennoch reagiert es bereits langsamer als das 1,3 - Cycloheptadien, das volle Konjugation besitzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der cyclischen 1,3 - Diene mit Palladiumchlorid nehmen in der folgenden Reihenfolge zu:

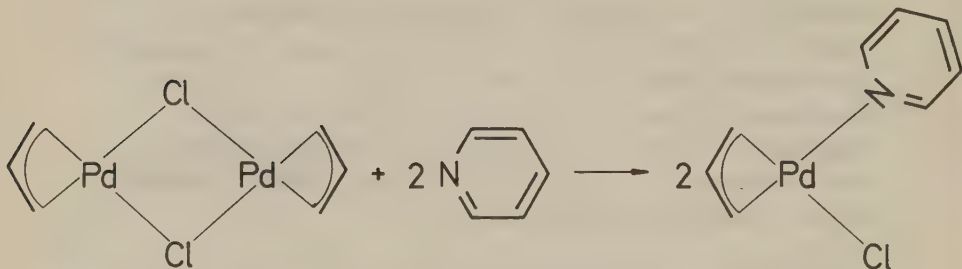
1,3 - Cyclodecadien $\langle\langle$ 1,3 - Cyclododecadien $\langle$ 1,3 - Cyclooctadien $\langle$ 1,3 - Cycloheptadien $\langle$ 1,3 - Cyclohexadien $\langle$ 1,3 - Cyclopentadien.

F. Die NMR-Spektren cyclischer π - Allylkomplexe

Aus den NMR-Spektren lassen sich häufig wesentliche Aussagen über die Struktur der Komplexe machen. Insbesondere das am mittleren Kohlenstoffatom des Allylsystems befindliche Proton H_α fällt auf durch seine charakteristische Lage bei τ 4.3 bis 4.9 in Chloroform bei 40°C (84,97) und bei etwas tieferem Feld in Chloroform / Pyridin - Gemischen

(siehe S. 59). Im Falle der cyclischen π - Allylkomplexe ist dies oft das einzige Hilfsmittel zur Analyse der komplizierten Spektren. Die Protonen an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 (H_β , H_γ) des Allylsystems (Abb. 31, S. 57) sind bei etwas höherem Feld (τ 5.3 - 7.6 (84)) zu erwarten. Ihre Analyse erweist sich häufig als undurchführbar, da die angrenzenden Methylengruppen mit den bereits durch H_α aufgespaltenen Protonen nochmals koppeln.

Durch Behandeln mit Pyridin lassen sich die π - Allylkomplexe symmetrisch aufspalten (98):

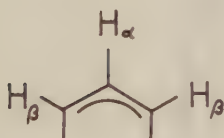


Gleichung X

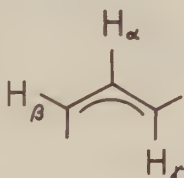
Hierbei bleibt das Allylsystem erhalten. Diese einkernigen Komplexe besitzen zwar oft eine etwas geringere Löslichkeit, liefern aber nach unserer Erfahrung häufig einfachere Spektren. Dies beruht auf dem Umstand, daß die an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 (Abb. S. 57) gebundenen Wasserstoffatome deutlich nach höherem Feld verschoben werden, während der am mittleren Kohlenstoff befindliche Wasserstoff seine Lage vergleichsweise nur unwesentlich ändert. Diese Verschiebung ist allerdings stark abhängig von der Ringgröße des zugrunde liegenden Allylliganden.

Führt man die Komplexspaltung mit Triphenylphosphan durch, ändert sich der Spektraltyp ($AM_2 X_2$ (97)) des Allylsystems (99); im Falle der Spaltung mit Pyridin bleibt der Spektraltyp erhalten, ein Umstand, den wir noch nicht erklären können, der aber für die Deutung unserer Spektren ein wesentliches Hilfsmittel darstellt. Erst die Kombination der NMR-Analyse der zweikernigen π -Allylkomplexe mit der Analyse der entsprechenden Pyridinolyseprodukte erlaubt weitergehende Aussagen zur Struktur. Dies erweist sich als besonders wertvoll im Falle des Elfringkomplexes.

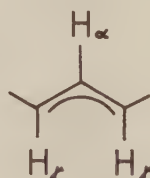
Wie R.HÜTTEL und H.DIETL (21) fanden, entstehen aus Cyclododecen beliebigen Isomerenverhältnisses stets drei isomere Komplexe:



Komplex A
cis/cis



Komplex B
cis/trans



Komplex C
trans/trans

Abb. 31

Die Bezeichnung der Isomeren richtet sich nach der Stellung der Wasserstoffatome (H_β , H_γ) an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 zum mittelständigen Proton (H_α).

Das Auftreten aller drei Isomeren läßt sich auch im Falle des Elfring - η - Allylkomplexes nachweisen, wie später gezeigt werden wird. Beim η - Allylkomplex des Neunrings ist eine Aussage noch nicht möglich, da im Spektrum alle Protonen der Allylgruppe zu einem zusammenhängenden Multiplett zusammenfallen.

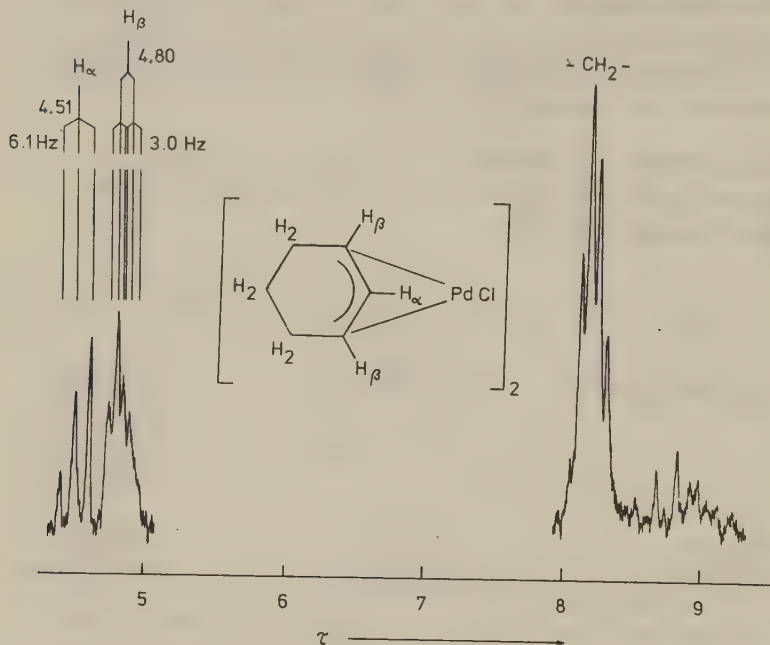


Abb. 32: NMR-Spektrum von Di - μ - chloro - bis
(1-3 η -cyclohexyl) - dipalladium, aufgenommen
in CDCl₃ (Ausschnitte)

Im Falle des η - Allylkompleses des Sechsrings ist aus sterischen Gründen nur der Komplex A zu erwarten. H_α sollte durch die magnetisch äquivalenten Protonen H_β zu einem Triplet aufgespalten werden. Man findet in der Tat nur ein Triplet bei $\tau = 4.51$ mit $J_{\alpha\beta} = 6.1 \text{ Hz}$. (cis)

Die β - Protonen erscheinen als Multipllett mit Schwerpunkt bei $\tau = 4.80$. Dieses Multipllett ergibt sich durch die Kopplung des Dubletts ($J_{\alpha\beta} = 6.1 \text{ Hz}$) von H_β mit den benachbarten Methylenprotonen (H_δ), wobei zwei Triplets mit der Kopplungskonstanten $J_{\beta\delta} = 3.0 \text{ Hz}$ entstehen. Die Methylenprotonen bilden ein Multipllett mit Zentrum bei $\tau = 8.2$.

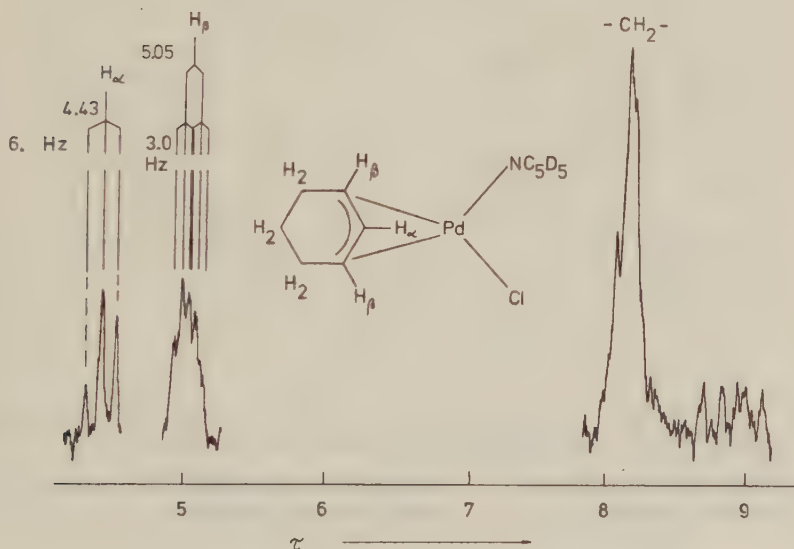
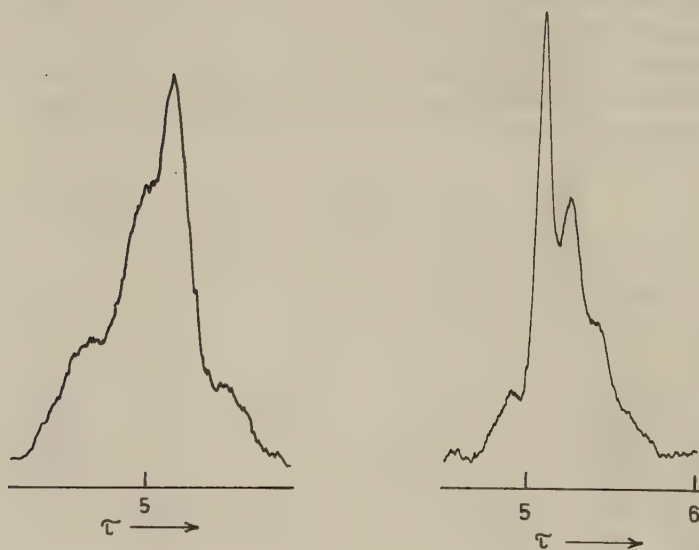


Abb. 39: NMR-Spektrum von Chloro - (1-3- η -cyclohexyl)-N-Pyridino - palladium, aufgenommen in Pentadeutero-pyridin/ CCl_4 (Ausschnitte)

Das Pyridinolyseprodukt zeigt das Triplet für H_α geringfügig (0.18 ppm) nach tieferem Feld verschoben. Die Anisotropie des eingetretenen aromatischen Rings übt auf die β - Protonen einen schwachen, abschirmenden Effekt aus und verschiebt sie um 0.2 ppm nach höherem Feld. Die Kopplungskonstanten $J_{\alpha\beta}$, $J_{\beta\delta}$ ändern sich nicht.



a)

b)

aufgenommen in $CDCl_3$ ⁺)
10-fach gedehnt ³

aufgenommen in $CDCl_3$ /Pentadeuteropyridin;
8-fach gedehnt

Abb. 34: Ausschnitte aus den NMR-Spektren von

a) Di - μ - chloro - bis (1-3- η -cycloheptyl)- dipalladium

b) Chloro - (1-3- η -cycloheptyl)- N - pyridino - palladium

⁺) Originalspektrum von H. DIETL (11)

Einen besonderen Fall stellt der η - Allylkomplex aus Cyclohepten dar. Wie H.DIETL (11 zeigte, fallen alle Signale der Allylprotonen zu einem einzigen Peak bei $\tau = 5.10$ zusammen, der sich bei 10-facher Dehnung als Multiplett erweist. Auch das Pyridinolyseprodukt zeigt nur eine unwesentliche Änderung des zusammenhängenden Multipletts. Es fällt auf, daß alle Kopplungskonstanten sehr empfindlich gegenüber einer Änderung der Ringgröße sind.

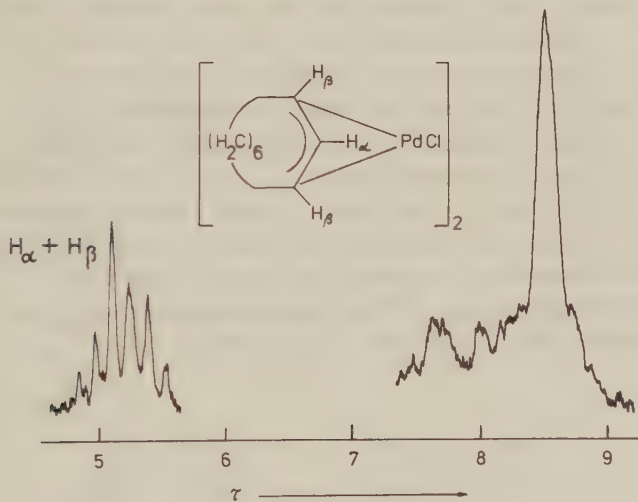


Abb. 35: NMR-Spektrum von Di - μ - chloro - bis
(1-3- η - cyclononyl) - dipalladium, aufgenommen
in $CDCl_3$ (Ausschnitte)

Das Spektrum des η - Allylkompleses des Neunrings ist wegen der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen der Allylprotonen sehr kompliziert. Aufgrund des Molekülmodells läßt sich ausschliessen, daß das trans/trans-Isomere (Komplex C, Abb. 31, S. 57) entstanden ist. Auch das cis/trans - Isomere erscheint sehr gespannt, läßt sich aber grundsätzlich nicht ausschließen. Beim alleinigen Vorliegen von Komplex A wäre für H_α ein Triplett zu erwarten. Hierbei bleibt die Feinaufspaltung durch die benachbarten Methylenprotonen unberücksichtigt. Man findet das Signal für H_α bei $\tau = 4.96$ mit der Kopplungskonstanten $J_{\alpha\beta} = 8.0$ Hz. Die β - Protonen an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 koppeln mit H_α zum Dublett, das durch die Methylenprotonen (H_δ) in zwei Triplets aufgespalten wird. Zu erwarten wären also insgesamt neun Linien. Da $J_{\beta\delta}$ in der gleichen Größenordnung wie J ist, fallen zwei Absorptionen aufeinander. Weiterhin absorbiert ein Teilsignal von H_α bei gleichem Feld wie eines von H_β , so daß in diesem Spektralbereich insgesamt nur sechs Resonanzfrequenzen beobachtet werden. Aus den Intensitäten erkennt man jedoch, daß die mittleren Signale durch Übereinanderlagerung mehrerer Einzelabsorptionen entstanden sein müssen.

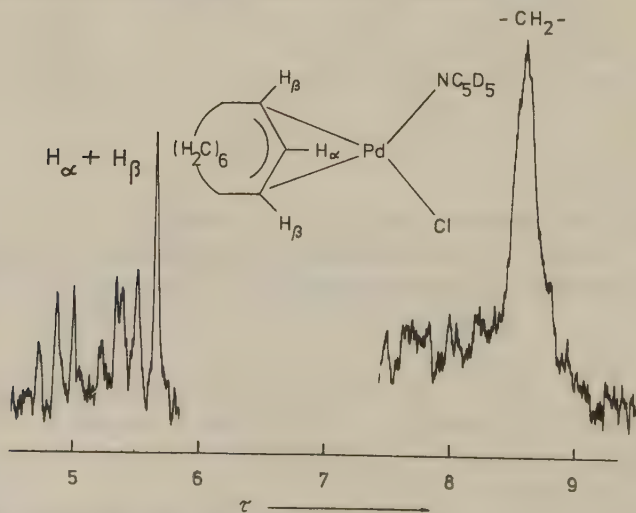


Abb. 36: NMR-Spektrum von Chloro - (1-3 - cyclononyl) - N - pyridino - palladium, aufgenommen in $CDCl_3$ /Penta-deuteropyridin (Ausschnitte)

Das Spektrum des Pyridinolyseproduktes zeigt das Triplet von H_{α} (Komplex A) bei $\tau = 4.87$. Der Schwerpunkt des Multipletts ist um 16 Hz nach höherem Feld verschoben. Eine Spektralanalyse unter der Annahme, daß nur Komplex A vorhanden ist, führt nicht zum Ziel. Der Versuch, Resonanzen für Protonen des Komplexes B zu finden, wäre mit zu großen Unsicherheiten behaftet. Daher muß die Frage, ob hier ein Isomerengemisch vorliegt, vorläufig offen bleiben. Entkopplungsversuche lassen sich wegen der Ähnlichkeit der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonen nicht durchführen.

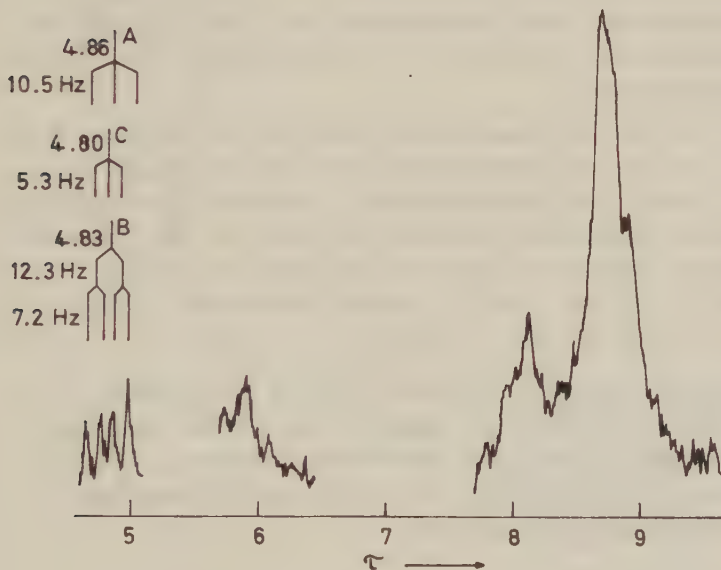


Abb. 37: NMR-Spektrum von Di - μ - chloro - bis
(1-3- η - cycloundecyl) - dipalladium, aufgenommen
in $CDCl_3$ (Ausschnitte)

Das NMR-Spektrum des η - Allylkomplexes des Elfrings zeigt drei Multipletts mit den Schwerpunkten bei

$\tau = 4.8, 5.9$ und 8.5 . Die Intensitäten verhalten sich wie 1:2:16 (theor.: 1:2:16). Das Signal von H_α ($\tau = 4.83$) erscheint als Quadruplett. Man erkennt jedoch, daß mit diesem Signal weitere Linien nahe zusammenfallen.

Das Quadruplett beweist, daß hauptsächlich Komplex B vorliegt. Aus dem Spektrum lassen sich die Kopplungskonstanten $J_{\alpha\beta} = 7.2$ Hz und $J_{\alpha\gamma} = 12.3$ Hz entnehmen. Ihre Größe steht in guter Übereinstimmung mit den von H. DIETL (11) für den Allylkomplex des Zwölfrings gefundenen Werten $J_{\alpha\beta} = 7.3$ Hz und $J_{\alpha\gamma} = 12.2$ Hz. Zwei Triplets ($\tau = 4.80, J_{\alpha\beta} = 10.5$ Hz) und ($\tau = 4.86; J_{\alpha\gamma} = 5.3$ Hz) dem Komplex A bzw. C zuzuordnen, ist sehr unsicher und muß durch die Analyse des Pyridinolyseproduktes gerechtfertigt werden.

Die Analyse der Signalgruppe (Abb. 38) für H_α bestätigt die zuvor getroffenen Zuordnungen. Das Quadruplett von H_α (Komplex B) erscheint bei $\tau = 4.69$ mit den Kopplungskonstanten $J_{\alpha\beta} 7.0$ Hz und $J_{\alpha\gamma} = 12.0$ Hz. Das Triplet von H_α (Komplex A) zeigt Resonanz bei $\tau = 4.71$ ($J_{\alpha\beta} = 5.3$ Hz), das α - Proton von Komplex C liegt bei $\tau = 4.72$ ($J_{\alpha\gamma} = 10.0$ Hz).

Es zeigt sich also, daß auch beim η - Allylkomplex aus Cycloundecen alle drei Isomeren anzutreffen sind. Im überwiegenden Maße ist jedoch das cis/trans - Isomere (Komplex B) vertreten, das eine besonders günstige Konfiguration besitzen muß.

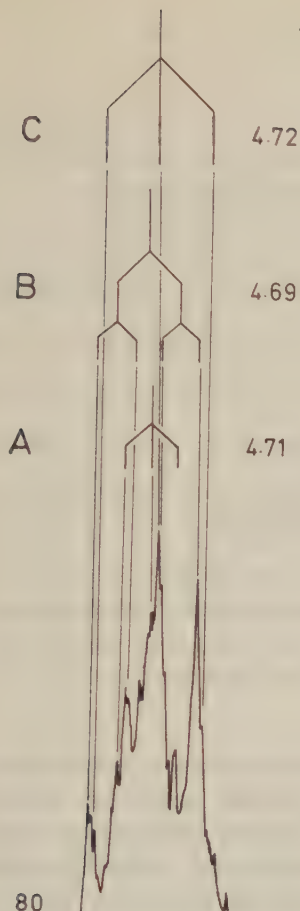
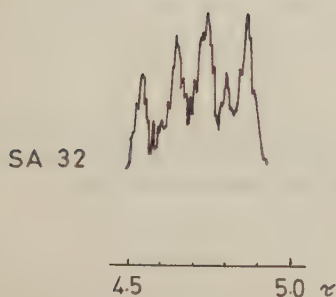


Abb. 38: NMR-Spektrum
von Chloro - (1-3- η -cyc-
loundecyl) - N - pyridino-
palladium, aufgenommen
in CDCl_3 /Pentadeutero-
pyridin (Ausschnitt; H_α)

Durch Spinentkopplung
der β - und δ' -Protonen
sollte es möglich sein,
die Population der drei
Komplexarten direkt
zu bestimmen. Entsprechen-
de Versuche führen jedoch
nicht zum Ziel. Beim Ein-
strahlen der Resonanz-
frequenz für H_β und $\text{H}_{\delta'}$



(2754 Hz, 30 V) entsteht im Bereich von $H\alpha$ nur ein breiter Peak. Die Ursache hierfür ist ungeklärt.

G. Die Ramanspektren der η - Allylkomplexe

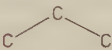
Bei vier cyclischen η - Allylkomplexen wurde der uns interessierende Frequenzbereich ungesättigter Verbindungen von 1700 - 1500 cm^{-1} vermessen X). Die Spektren wurden in Chloroform aufgenommen, da in festem Zustand sofort Zersetzung eintrat.

Da die Farbe der eingesetzten Komplexe schwach grünstichig ist, tritt eine starke Wechselwirkung mit dem roten Licht des eingesetzten Lasers ein. Dies bewirkt, daß die Lösungen der Komplexe bei der Messung nur kurze Zeit beständig sind und sich bald unter Palladiumabscheidung zersetzen. Man muß die Messungen schnell durchführen und für jede Einstellung eine neue Lösung bereiten; die Energie der Strahlungsquelle lag bei 135 mW.

Die Emissionsfrequenzen und ihre Zuordnungen sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

X) Herrn Zimmerer, Sektion Physik, Lehrstuhl Prof. Brandmüller sei für die Ausführung der aufwendigen Messungen gedankt.

Tabelle 7:

Allylkomplex aus		C=C	Einstellungen scanning time 10 cm ⁻¹ min ⁻¹
1.3-Cycloheptadien	1590 cm ⁻¹ m	1622 cm ⁻¹ , m, br.	s = 1 cm ⁻¹
1.3-Cyclooctadien	1590 cm ⁻¹ ms	1614 cm ⁻¹ , m, br.	s = 1 cm ⁻¹
1.3-Cyclododecadien	1590 cm ⁻¹ s	inaktiv	s = 1 cm ⁻¹
Cyclododecen	1590 cm ⁻¹ ms	-	s = 2 cm ⁻¹

s = Spalt, m = mittel, s = stark, ms = mittelstark, br. = breit

E.J.LANPHER (85) fand, daß die Valenzschwingung der Allylgruppe von Allyl - alkaliverbindungen bei 1500 - 1560 cm⁻¹ Resonanz zeigt. Es erscheint sinnvoll, die nur im Raman-spektrum auftretende Emissionsbande bei 1590 cm⁻¹ der Allylgruppe zuzuordnen, zumal sie auch beim gesättigten π - Allylkomplex aus Cyclododecen zu beobachten ist.

Bei den Allylkomplexen aus 1,3-Cycloheptadien und 1,3-Cyclooctadien erscheinen die im Infrarot-Spektrum inaktiven C=C-Doppelbindungen bei 1622 cm⁻¹ bzw. bei 1614 cm⁻¹. Die Lage der Doppelbindungen zeigt die Konjugation zur Allylgruppe und beweist somit, daß α , β - ungesättigte π - Allylkomplexe vorliegen. Nunmehr ist entschieden,

daß für η - Allylkomplexe aus 1,3 - Dienen nicht Struktur (a), sondern Struktur (b) die zutreffende ist, wie schon R.HÜTTEL und H.DIETL (20) aus den UV-Spektren (allerdings ohne große Sicherheit) geschlossen hatten.

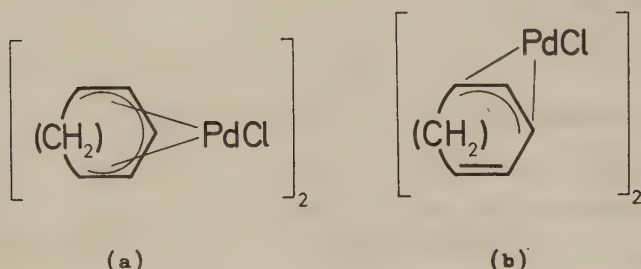


Abb. 39

Der Lageunterschied der beiden γ C=C-Schwingungen legt nahe, daß bei Di - μ - chloro - bis(1-3- η -cyclooct - 4 - en - yl) - dipalladium eine geringfügig stärkere Konjugation vorhanden ist als bei Di - μ - chloro - bis (1-3- η -cyclohept - 4 - en - yl) - dipalladium.

Beim η - Allylkomplex aus 1,3 - Cyclododecadien tritt der seltene Fall ein, daß die C=C-Doppelbindung sowohl im Infrarot-Spektrum als auch im Ramanspektrum inaktiv ist, d.h. die γ C=C-Valenzschwingung bewirkt weder eine Änderung des Dipolmoments, noch der Polarisierbarkeit.

H. Die Massenspektren der π - Allylkomplexe ^{x)}

Die Massenspektren metallorganischer Verbindungen erlauben Rückschlüsse auf die Molekülstruktur, sowie auf die relative Beständigkeit bestimmter Bindungen und Molekülgruppierungen gegen Fragmentierungen (100).

Die Fragmentpeaks, welche Palladium enthalten, sind über mehrere m/e Einheiten verteilt. Dies liegt an der Zahl der natürlich vorkommenden Palladiumisotope (5 Hauptpeaks). Eine zusätzliche Komplikation ergibt sich durch die Anwesenheit der zwei natürlich vorkommenden Chlorisotope. Andererseits weisen alle Fragmente, die diese Isotopen enthalten, ein charakteristisches Muster auf und erlauben so ihre sichere Identifizierung

relative
Intensität

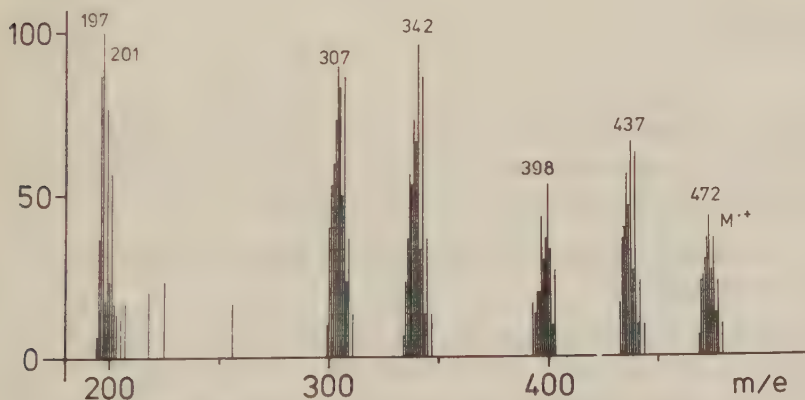
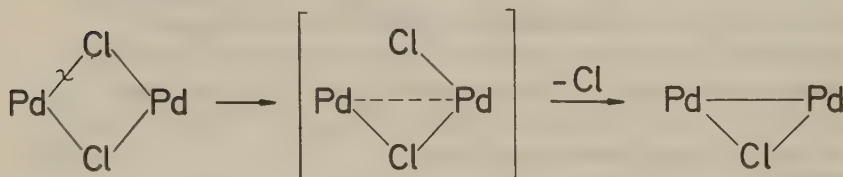


Abb. 40: Massenspektrum von Di - μ - chloro - bis (1-3- η - cycloheptyl)- dipalladium

x) Die Anfertigung und teilweise Deutung der Spektren verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Dr.G.SARTORI, Esso Research S.A., Brüssel

Das Massenspektrum zeigt einen starken Molekülpeak bei $m/e = 472$ und bestätigt die dimere Struktur des π - Allylkomplexes. Es fällt auf, daß kein symmetrisches Spaltprodukt ($m/e = 236$) auftritt. Auch die Beobachtung von mehreren Bruchstücken, die die $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pd} \quad \text{Pd} \end{array}$ -Einheit enthalten, deutet auf die Beständigkeit der Halogenbrückenbindung hin. Das Auftreten dieser Einheiten läßt sich folgendermaßen erklären (100):

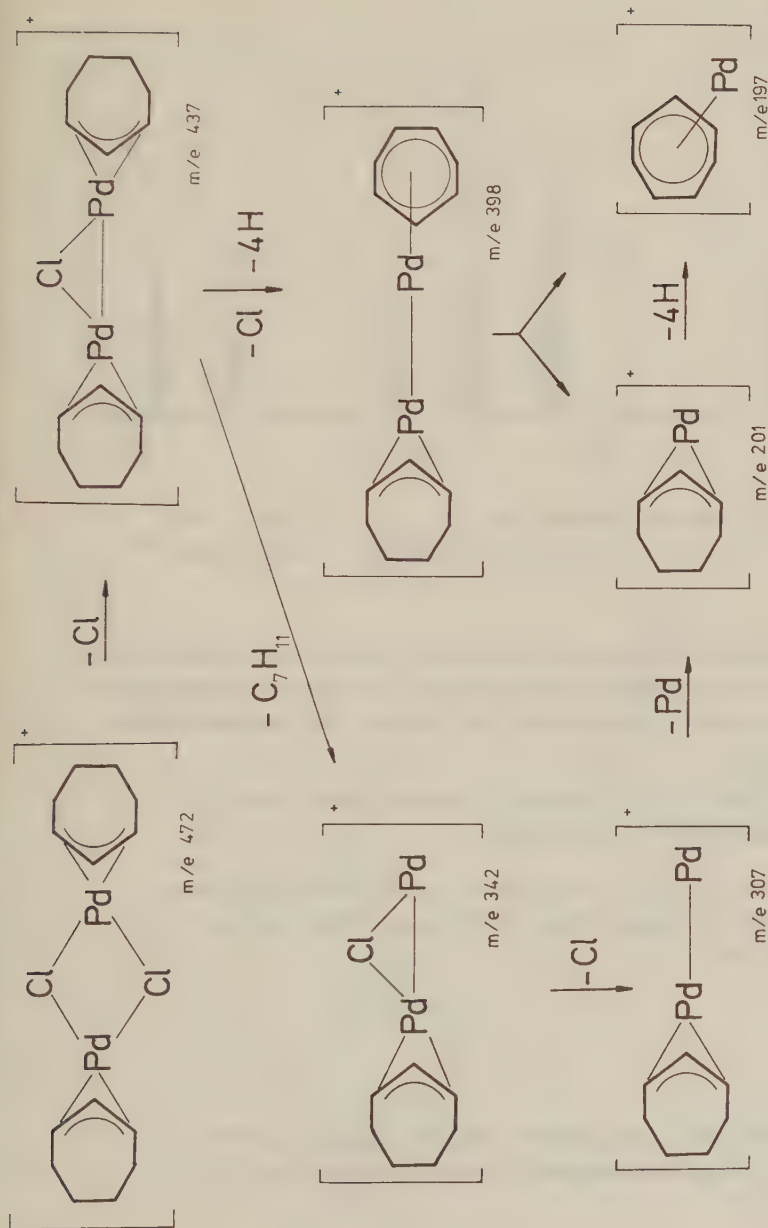


Schema VII

Sobald eine der Brückenbindungen gebrochen wird, entsteht eine neue, eventuell stärkere Bindung zwischen zwei Palladiumatomen unter Austritt eines Chloratoms.

Aus dem Massenspektrum läßt sich das Fragmentierungsschema IX ableiten.

Die Bildung des Tropyliumions ist bei Massenspektren häufig zu beobachten (101). Interessant ist aber das Auftreten von Tropylium - Pd und Allyl - tropylium - Pd₂.



Schema IX: Fragmentierung von Di- μ -chloro-bis (1-3- η -cycloheptyl)-dipalladium-
m/e-Werte bezogen auf ¹⁰⁶Pd und ³⁵Cl.

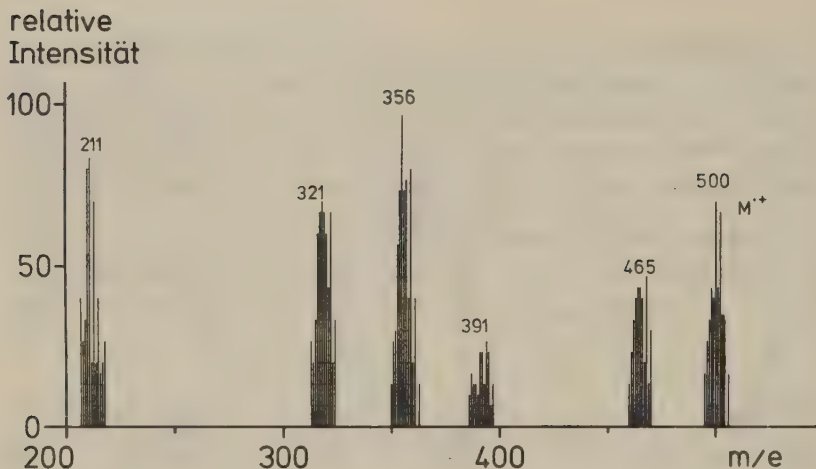


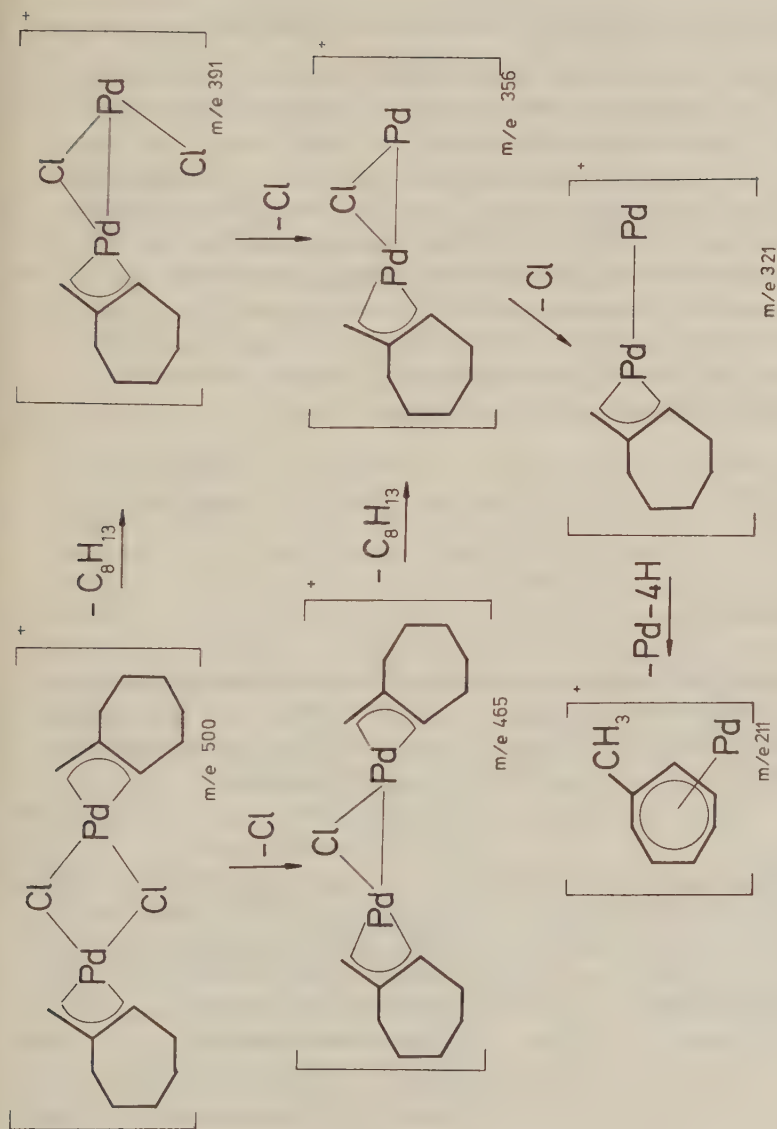
Abb. 41: Massenspektrum von Di - μ - chloro - bis
(α - 2 - η - cycloheptyl) - dipalladium X)

Das Massenspektrum des Komplexes liefert in wesentlichen Punkten eine Bestätigung der vorher gemachten Aussagen, insbesondere hinsichtlich der Stärke der Chlorbrückenbindung.

Das Fragmentierungsschema X erklärt das Auftreten der beobachteten Massenpeaks.

Auch hier ist das Tropyliumion als palladiumhaltiges Fragment zu beobachten, allerdings tritt es nur einmal auf.

X) Es handelt sich hierbei um den exocyclischen
 η - Allylkomplex aus 1-Methylcyclohepten und
 PdCl_2



Schema X: Fragmentierung von Di- μ -chloro-bis (α -2- η -cycloheptyl)-dipalladium; m/e -Werte bezogen auf ^{106}Pd und ^{35}Cl .

I. Die reduktive Zerlegung der η - Allylkomplexe

R.HÜTTEL und H.CHRIST (102) fanden, daß sich die gelben η - Allylkomplexe sehr bequem mit methanolischer KOH unter Reduktion des Palladiums zerlegen lassen. Bei den offenkettigen η -Allylkomplexen entstehen hierbei, wie P.KOCHS (103) beobachtete, Gemische von Olefinen. Dieser Befund wurde verständlich durch Untersuchungen von M.McNIFF (87), der später feststellte, daß durch die Reaktion des Ausgangsolefins mit Palladiumchlorid vor der Bildung der Allylkomplexe mehrere Isomere entstehen können und so die Reduktionen mit isomeren Komplexgemischen durchgeführt worden waren.

Die Reduktion cyclischer η - Allylkomplexe führte zu Ergebnissen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

Tabelle 8:

Allylkomplexe aus	Ausb.	Produkte	%
Cyclohepten	24%	1,3-Cycloheptadien	63%
		Cyclohepten	32%
		nicht identifiziert	5%
1,3-Cycloheptadien	83%	1,3-Cycloheptadien	66%
		Cyclohepten	17%
		1,3,5-Cycloheptatrien	17%
1-Methylcycloocten	72%	1-Methylcycloocten	85%
		nicht identifiziert	15%
		kein Methylen-cycloocten	
cis,cis-1,3-Cyclooctadien	85%	cis,cis-1,3-Cyclooctadien	64%
		cis,trans-1,3-Cyclooctadien	8%
		cis-Cycloocten	28%

Allylkomplexe aus	Ausb.	Produkte	%
cis-Cyclononen	56%	cis-Cyclononen	98%
		nicht identifiziert	2%
Cyclododecen	82%	trans-Cyclododecen	73%
(30% cis, 70% trans)		cis-Cyclododecen	27%
cis, trans-1,3-Cyclo- dodecadien	83%	cis,trans-1,3-Cyclododeca- dien	99%
		cis,trans-1,5-Cyclododeca- dien	1%

Es zeigt sich, daß die Reduktion der cyclischen π -Allylkomplexe in einigen Fällen komplizierter verläuft, als die der offenkettigen. So entsteht bei der Reduktion von Di- μ -chloro-bis(1-3- η -cycloheptyl)-dipalladium als Hauptprodukt 1,3-Cycloheptadien im Gemisch mit Cyclohepten. Die Dehydrierung überwiegt hier die erwartete Hydrierung. Bei Di- μ -chloro-bis(1-3- η -cyclononyl)-dipalladium ist dieses Verhalten nicht mehr zu beobachten; es entsteht praktisch reines cis-Cyclononen. Das Auftreten des trans-Isomeren ist nicht zu beobachten.

Die Reduktion von Di- μ -chloro-bis(1-3- η -cyclododecyl)-dipalladium liefert ein Gemisch von 73% trans- und 27% cis-Cyclododecen. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von M.SVOBODA und J.SICHER (104), sowie von A.C.COPE und Mitarbeitern (105) erscheint es sinnvoll anzunehmen, daß sich im Verlauf der Reduktion ein thermodynamisch kontrolliertes Isomerenverhältnis eingestellt hat.

Das Auftreten von drei Olefinen unterschiedlicher Hydrierungsstufe als Reduktionsprodukte von Di - μ - chloro - bis (1-3- η - cyclohept - 4 - en - yl) - dipalladium zeigt, daß das bei der Reduktion entstehende, feinstverteilte, metallische Palladium nicht nur beim η - Allylkomplex des Sechsrings (11), sondern auch beim Komplex des Siebenrings Disproportionierungen katalysiert. Bei Di - μ - chloro - bis (1-3- η - cyclooct - 4 - en - yl) - dipalladium geht diese Neigung zur Disproportionierung des Olefins bereits merklich zurück. Die Reduktion von Di - μ - chloro - bis (1-3- η - cyclododec - 4 - en - yl) - dipalladium endlich liefert zu mehr als 99% das Ausgangsolefin zurück.

IV. Zusammenfassung

Es wurde die Reaktionsfähigkeit cyclischer Olefine, Diolefine und einiger Polyolefine mit PdCl_2 und dem Bisbenzonitril - Komplex des PdCl_2 untersucht.

- 1) Es gelang, zwei- und dreikernige Olefinkomplexe darzustellen und zu charakterisieren. Die Bildung reiner, einkerniger Olefinkomplexe erscheint aufgrund des trans - Effekts nicht möglich. Sie entstehen stets im Gemisch mit den entsprechenden zweikernigen Komplexen.

- 2) Zwischen den ein-, zwei- und dreikernigen Olefin-komplexen bestehen Gleichgewichte, deren Beweglichkeit durch die Schwerlöslichkeit der Komplexe eingeschränkt ist. Es gelingt jedoch, durch Variation der Reaktionsbedingungen den gewünschten Komplextyp "anzureichern". Ebenso läßt sich der dreikernige Olefinkomplex des Indens in den zweikernigen überführen.
- 3) Zwei- und dreikernige Olefinkomplexe der 1,3 - Cyclo-diene, deren Bildung unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Arbeiten in wäßriger Essigsäure) nicht zu beobachten ist, können in Solventien geringerer Polarität isoliert werden. Ihre Umwandlung in die entsprechenden Allylkomplexe ist in Essigsäure oder Acetonitril möglich.
- 4) An Dichloro-(η -cyclooctatetraen)-palladium läßt sich noch ein PdCl_2 anlagern. Die Struktur des neuen Komplexes wurde diskutiert und Reaktionen mit ihm durchgeführt.
- 5) Die Darstellung der Allylkomplexe des Neun- und Elfrings vervollständigt die von H. CHRIST (107) und H. DIETL (11) begonnene Reihe der cyclischen Allylkomplexe. Man findet die starke Abhängigkeit der Bildungstendenz von der Ringgröße bestätigt. Eine Deutung hierfür wird versucht.
- 6) Das von H. DIETL (11) beobachtete Auftreten von drei isomeren Allylkomplexen des Cyclododecens wurde auch beim Elfring festgestellt. Im Isomerengemisch am

stärksten vertreten ist Komplextyp B (S. 64). Die NMR-Analyse gestaltet sich eindeutig durch die Kombination mit dem NMR-Spektrum des Pyridinolyseprodukts.

- 7) 1,3 - Cyclo-diene reagieren unter der Voraussetzung ausreichender Konjugation des Doppelbindungssystems in quantitativen Ausbeuten zu den entsprechenden Allylkomplexen. Dies erklärt sich zwangslos durch die Einbeziehung des Doppelbindungssystems zu einer mesomeriestabilisierten ionischen Zwischenstufe.
- 8) Mit Hilfe der Raman - Spektroskopie wird nunmehr zweifellos festgestellt, daß (vom Siebenring an) aus 1,3 Cyclo-dienen α , β - ungesättigte Allylkomplexe entstehen.
- 9) Die Massenspektren von zwei Allylkomplexen zeigen die große Beständigkeit der Brückenbindung gegen Fragmentierung.
- 10) Es wurden reduktive Zerlegungen der Allylkomplexe durchgeführt. Die Reduktion nimmt bei den Komplexen der cyclischen Olefine einen komplizierten Verlauf, da auch Disproportionierungs- und Dehydrierungsreaktionen auftreten können. Diese Neigung nimmt jedoch mit steigender Ringgröße ab und es entstehen wieder die Ausgangs-olefine.

V. Experimenteller Teil

A. Allgemeine Bemerkungen

Die Infrarotspektren der Komplexe wurden auf einem Leitz - Spektrometer, Typ IR III/NaCl oder einem Perkin-Elmer - Spektrometer, Typ Infracord 157 (NaCl) aufgenommen. Zur Anfertigung der Kaliumbromid - Preßlinge wurde die hydraulische Pumpe sehr langsam auf maximal 100 kg/cm gebracht, um die durch den Druck bedingte Erwärmung des Preßlings gering zu halten.

Zur Aufnahme der NMR - Spektren diente ein 60 MHz Gerät der Fa. Varian, Modell A 60. Die Meßtemperatur betrug etwa 40°C. Interner Standard war Tetramethylsilan.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Hilfe des F 20 Fraktometers der Fa. Perkin - Elmer mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Die Auswertung der Peakflächen geschah teilweise unter Verwendung eines elektronischen Digitalintegrators, teilweise durch Wägung der ausgeschnittenen Flächen. In Zweifelsfällen wurde zusätzlich planimetriert. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Präparate. Die Retentionszeiten sind bei gleicher Säulenfüllung stark abhängig von der Packungsdichte des Trägermaterials.

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren ermittelt und sind nicht korrigiert.

Der Palladiumgehalt der Komplexe ergab sich durch Wägung des Glührückstandes. Diese Werte streuen erfahrungsgemäß erheblich und sind daher nicht sehr zuverlässig.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Anlehnung an die Vorschriften von A.WEISSBERGER und E.S.PROSKAUER (106) gereinigt. Insbesondere wurde der häufig verwendete tiefsiedende Petroläther (Siedebereich $60^{\circ} - 85^{\circ}\text{C}$) vor der Destillation sorgfältig mit P_2O_5 behandelt, um etwa vorhandene Olefine zu entfernen.

Die eingesetzten Olefine wurden vor den Umsetzungen destilliert. Ihre Reinheit wurde gaschromatographisch überprüft.

B. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Die Darstellung von wasserfreiem Palladiumchlorid erfolgte nach der Vorschrift von H. CHRIST (107).

Darstellung einer Lösung von Natriumtetrachloropalladat in 70 proz. Essigsäure ("Stammlösung")

10.0 g (56.4 mmol) fein gepulvertes PdCl_2 und 6.5 g (113 mmol) NaCl werden zu 300 ml 70 proz. Essigsäure gegeben und eine Stunde bei 20°C gerührt. Es entsteht eine tief dunkelbraune, klare Lösung. 100 ml entsprechen 3.3 g PdCl_2 .

Darstellung von Bisbenzonitril - dichloro - palladium (3)

2.0 g wasserfreies Palladiumchlorid wird unter dem Abzug zu 150 ml heißem Benzonitril gegeben und eine Stunde unter Rühren auf etwa 100°C gehalten. Wenn alles PdCl_2 gelöst ist, läßt man erkalten und versetzt mit 600 ml tiefsiedendem Petroläther, wobei der sehr gut kristallisierende, dunkelgelbe Komplex praktisch quantitativ ausfällt. Man wäscht mehrmals mit Petroläther nach und trocknet solange bei 0.2 Torr, bis kein Geruch nach Benzonitril mehr bemerkbar ist.

Die Lösungen des Komplexes sind infolge Dissoziation und Zersetzung unter Reaktion mit dem Lösungsmittel wenig haltbar. Man muß schnell arbeiten und darf keine zu konzentrierten Lösungen einsetzen. In festem Zustand ist der Komplex gut haltbar.

Darstellung von Bisacetonitril - dichloro - palladium

1.0 g fein gepulvertes Palladiumchlorid (5.64 mmol) wird in 30 ml wasserfreiem Acetonitril bei 20°C so lange gerührt, bis vollständiger Umsatz zum gelben, in Acetonitril mäßig löslichen, kristallinen Komplex erfolgt ist. Dies dauert etwa 6-10 Stunden. Das überschüssige Lösungsmittel wird bei 12 Torr abdestilliert. Man erhält eine quantitative Ausbeute (1.46 g) an hellgelben Komplex mit Schmp. 150°C (Zers.).

Die Substanz ist an der Luft haltbar. Sie löst sich gut in Benzol, mäßig in Methylenchlorid und Chloroform, nicht jedoch in Petroläther, Diäthyläther und Tetrachlorkohlenstoff.

6.980 mg Substanz	4.734 mg CO ₂	1.440 mg H ₂ O	2.709 mg Asche
3.934 mg Substanz	0.381 ccm N ₂	bei 25°C und	728 Torr
C ₄ H ₆ N ₂ PdCl ₂ (259.4) Ber.	C 18.52	H 2.33	N 10.80 Pd 44.02
Gef.	C 18.51	H 2.31	N 10.63 Pd 38.31

C. Spezielle Arbeitsvorschriften

1) Diphenylcyclopropenon

Das eingesetzte Diphenylcyclopropenon wurde nach der Vorschrift von R. BRESLOW (62) hergestellt.

Eine Lösung von 2.0 g (C₇H₅N)₂PdCl₂ (5.22 mmol) in 100 ml abs. Äthanol wird mit 3.5g Diphenylcyclopropenon (19.3 mmol), gelöst in 10 ml Äthanol versetzt, wobei sofort ein hellbrauner Niederschlag ausfällt. Man filtriert ab, wäscht mit Äthanol dreimal nach und trocknet bei 10 Torr. Erhalten werden 2.62 g (93%) ockerfarbenedes Produkt vom Schmp. 95°C - 100°C (Zers.).

Die Substanz ist in Benzol, Äthanol, Methylenchlorid, Chloroform und Petroläther völlig unlöslich.

4.739 mg Substanz	10.878 mg CO ₂	1.620 mg H ₂ O	0.820 mg Asche
(C ₁₃ H ₁₀ O) ₂ PdCl ₂ (541.5) Ber.	C 61.08	H 3.43	Pd 18.04
Gef.	C 62.64	H 3.83	Pd 17.30

2) Der Fünfring

Cyclopenten

Dreikerniger Olefinkomplex: Tetra- μ_3 -chloro-dichloro-bis (1-2- η -cyclopenten)tripalladium

3.4 g (C_7H_5N)₂ PdCl₂ (8.86 mmol) werden mit einer Mischung von 10 ml frisch destilliertem Cyclopenten und 40 ml CH₂Cl₂ versetzt und vier Stunden bei 20°C gerührt. Das Reaktionsgemisch nimmt eine dunkelbraune Färbung an. Gegen Ende der Reaktion beginnt rasche Palladiumabscheidung. Man gießt schnell in 250 ml tiefsiedenden Petroläther und saugt den braunen Niederschlag ab. Zur Trocknung des Produktes wird 3 Stdn. bei 10 Torr über CaCl₂ gehalten. Erhalten werden 1.88 g (97% d.Th.) dunkelbrauner, unter dem Mikroskop einheitlich erscheinender Komplex vom Schmp. 126°C (Zers.), der nur wenige Tage haltbar ist. Die Substanz ist in Aceton und Benzol schwerlöslich. Sie löst sich etwas in Chloroform, zersetzt sich aber schnell in Lösung.

6.180 mg Substanz	3.945 mg CO ₂	1.640 mg H ₂ O	2.630 mg Asche
C ₁₀ H ₁₆ Pd ₃ Cl ₆ (652.0)	Ber. C 18.42	H 2.47	Pd 48.95
	Gef. C 17.42	H 2.97	Pd 42.56

Ohne Lösungsmittel reagiert der Bisbenzonitril-palladium-Komplex mit Cyclopenten selbst bei zweitägigem Rühren nicht. Ebenso tritt bei Verwendung von Chloroform als Solvens keine Reaktion ein. Man isoliert lediglich das Ausgangsmaterial.

Der Versuch, den Olefinkomplex durch Reaktion mit wasserfreiem Na_2CO_3 in Chloroform bei 20°C in einen π -Allylkomplex umzuwandeln, führt zur sofortigen Zersetzung unter Bildung von Palladium.

1-Methylcyclopenten

Es gelingt nicht, durch Reaktion von Bisbenzonitril-palladium-chlorid mit dem Olefin (Molverhältnis 1:1.2) in Methylenchlorid ein definiertes Produkt zu fassen. Man erhält einen stark mit metallischem Palladium verunreinigten dunkelbraunen Olefinkomplex, der sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umfällen läßt.

Cyclopentadien

Versuch zur Darstellung von Di - μ - chloro - bis
(1 - 3 - η - cyclopent - 4 - en - yl) - dipalladium

Eine Verreibung von 2.0 g PdCl_2 (11.3 mmol) und 1.32 g NaCl (22.6 mmol) wird in 35 ml absolutem Methanol bei 50°C unter Stickstoff gerührt und mit 5.0 ml frisch destilliertem, monomeren Cyclopentadien (66.5 mmol) versetzt. Man läßt über Nacht bei -50°C bis -15°C reagieren, wobei ein hellockerfarbener Niederschlag entsteht. An der Kolbenwand hat sich etwas gelbes Produkt abgeschieden. Man rührt noch zwei Tage bei 0°C . Der Niederschlag wird umbrafarben und es beginnt eine allmähliche Palladiumabscheidung. Man destilliert im Hochvakuum das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Olefin bei 20°C ab, löst das Produkt in 30 ml Methylenchlorid auf und läßt

die Lösung über eine 10 cm lange Säule, beschickt mit Kieselgel PF 254/ CH_2Cl_2 , laufen. Man eluiert mit Methylenchlorid und erhält eine hellbraune, klare Lösung. In der Säule hat sich metallisches Palladium abgeschieden. Aus der Lösung wird durch Zugabe von tiefsiedendem Petroläther ein hellockerfarbener Niederschlag gefällt, der abgesaugt, dreimal mit Petroläther gewaschen und bei 1 bis 2 Torr getrocknet wird. Man erhält 1.3 g Produkt der ungefähren Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{PdCl}_2$ vom Schmelzpunkt 200°C (Zers.). Die Substanz erscheint selbst nach monatelangem Stehen an der Luft äußerlich unverändert. Sie zersetzt sich jedoch sehr schnell in Lösung (CH_2Cl_2 , CHCl_3). Der Versuch, mit einem Pyridin - Chloroformgemisch eine Komplexzerlegung durchzuführen, endet mit sofortiger Verharzung.

6.158 mg Substanz	12.792 mg CO_2	3.190 mg H_2O	1.453 mg Asche
$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{PdCl}_2$ Ber.	C 54.38	H 5.48	Pd 24.09
Gef.	C 56.69	H 5.80	Pd 23.60

Inden

Versuche zur Darstellung des einkernigen Olefinkomplexes:

Dichloro - bis (η - inden)palladium

Es wurde ein inverses Verfahren angewendet, d.h. man versuchte die Konzentration des eingesetzten Bisbenzonitril-palladiumchlorids im Verhältnis zur Olefinkonzentration an der Eintropfstelle gering zu halten, um so

die bevorzugte Bildung von einkernigem Komplex zu erreichen.

20 ml frisch destilliertes Inden werden unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2.0 g (5.21 mmol) $(C_7H_5N)_2PdCl_2$ in 100 ml Benzol versetzt. Es entsteht eine rotbraune, klare Lösung. Man engt sofort am Rotationsverdampfer auf 40 ml ein, wobei ein mittelbrauner, feinkristalliner Niederschlag entsteht. Anschließendes Versetzen mit tiefsiedendem Petroläther führt zur Fällung weiteren Produkts. Es wird abgesaugt, dreimal mit Petroläther gewaschen und bei 0.2 Torr getrocknet. Man erhält 2.20 g mittelbraunes Kristallpulver, das sich ab 110°C ohne zu schmelzen zersetzt. Unter dem Mikroskop erkennt man ein mikrokristallines Gemenge aus Kristallnadeln und Kristallbrocken unbestimmter Form.

Das Produkt ist in Benzol, Methylenchlorid, Chloroform und Aceton praktisch unlöslich.

5.015 mg Substanz	7.591 mg CO ₂	1.400 mg H ₂ O	1.684 mg Asche
$(C_9H_8)_2PdCl_2$ (409.6)	Ber. C 52.78	H 3.94	Pd 25.97
	Gef. C 41.31	H 3.12	Pd 33.58

Aus dem für Kohlenstoff gefundenen Wert berechnet sich ein Verhältnis $(C_9H_8)_2PdCl_2 : (C_9H_8)PdCl_2 = 28:72\%$.

Die zugehörigen Werte für Wasserstoff und Palladium zeigen gute Übereinstimmung mit diesem Verhältnis:

Komplexbgemisch	$(C_9H_8)_2PdCl_2$	$(C_9H_8)PdCl_2$	= 28 : 72%
Ber.	C 41.31	H 3.08	Pd 33.38
Gef.	C 41.31	H 3.12	Pd 33.58

Setzt man Bisbenzonitril-palladiumchlorid mit einem großen Überschuß von Inden ohne Lösungsmittel um, so erhält man ein Komplexbgemisch ähnlicher Zusammensetzung:

5.603 mg Substanz	8.325 mg CO ₂	1.510 mg H ₂ O	1.904 mg Asche
23 : 77 Ber.	C 40.55	H 3.03	Pd 33.86
Gef.	C 40.55	H 3.02	Pd 33.98

Zweikerniger Olefinkomplex: Di - μ - chloro - dichlorobis -
(η - inden) - dipalladium

5.0 g (C₇H₅N)PdCl₂ (13.0 mmol) werden in 100 ml Methylenchlorid aufgeschlämmt und sofort unter Rühren mit 6.2 g frisch destilliertem Inden (52.0 mmol) versetzt. Es bildet sich augenblicklich ein hell rostroter Niederschlag. Man rührt noch eine Stunde und filtriert den Komplex ab. Es wird zuerst dreimal mit Methylenchlorid, anschließend dreimal mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen und bei 0.2 Torr getrocknet. Erhalten werden 3.44 g (90%) hell rostroter, feinkristalliner hygroskopischer Komplex, der im Exsiccator monatelang haltbar ist. Schmp. 177°C (Zers.).

Die Substanz ist in Methylenchlorid, Chloroform, Benzol und Aceton praktisch unlöslich.

6.300 mg Substanz	6.441 mg CO ₂	1.380 mg H ₂ O	2.542 mg Asche
(C ₉ H ₈ PdCl ₂) ₂ (586.9) Ber.	C 28.29	H 2.11	Pd 41.77
Gef.	C 27.90	H 2.45	Pd 40.35

Aus der Mutterlauge werden 270 mg nicht umgesetztes Bisbenzonitril-palladiumchlorid zurückgewonnen.

Dreikerniger Olefinkomplex: Tetra - μ_3 - chloro - dichloro - bis (η - inden) - trispalladium

5.0 g ($C_{75}H_{52}N$)₂PdCl₂ (13.0 mmol) werden in 100 ml wasserfreiem Benzol aufgeschlämmt und sofort unter Rühren mit 2.3 g frisch destilliertem Inden (20.0 mmol) versetzt. Die Lösung färbt sich rotbraun und nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung eines dunklen, braunvioletten Niederschlages. Man rührt noch eine Stunde und arbeitet wie vorher beschrieben auf. Die Trocknung erfolgt bei 40°C / 0.1 Torr. Man erhält 2.98 g (90%) eines feinkristallinen, hygroskopischen Komplexes von braunvioletter Farbe, der in organischen, nicht komplexierenden Solventien unlöslich ist. Schmp. 130°C (Zers.).

5.350 mg Substanz	6.733 mg CO ₂	1.320 mg H ₂ O	1.928 mg Asche
C ₁₈ H ₁₆ Pd ₃ Cl ₆ (764.2)	Ber. C 36.83	H 2.75	Pd 36.26
	Gef. C 34.35	H 2.76	Pd 36.04

Aus der Mutterlauge werden 450 mg nicht umgesetztes Bisbenzonitril-palladiumchlorid zurückgewonnen.

Reaktion des dreikernigen Olefinkomplexes mit Inden:

Di - μ - chloro - dichloro-bis (η -inden) - dipalladium

500 mg (0.65 mmol) des violettbraunen, dreikernigen Komplexes werden in 30 ml wasserfreiem Benzol aufgeschlämmt und mit 1.0 g (8.62 mmol) Inden versetzt. Man rührt die Suspension einen Tag bei 20°C, wobei eine langsame Farbaufhellung nach Rostrot zu beobachten ist. Nach Filtrieren durch ein Mikroglassfritte, dreimaligem Waschen mit Benzol und Trocknung i. Vak. erhält

man 542 mg (93% d.Th.) des zweikernigen Komplexes. Das Produkt schmilzt bei 184°C (Zers.). Der Mischschmelzpunkt mit dem authentischen Präparat zeigt keine merkliche Depression.

5.190 mg Substanz	6.904 mg CO ₂	1.200 mg H ₂ O	1.880 mg Asche
Ber.	C 36.83	H 2.75	Pd 36.26
Gef.	C 36.30	H 2.59	Pd 36.22

Pyridinolyse der Olefinkomplexe:

Etwa 100 mg Substanz werden mit 0.5 ml Deuterochloroform angefeuchtet und tropfenweise mit 0.5 - 1.0 ml Pentadeutero-pyridin versetzt. Es bildet sich sofort ein blaßgelber Niederschlag von Bis - pyridin - palladiumchlorid. Man läßt kurz stehen und filtriert durch eine Mikrorutsche in ein NMR-Rohr. Das kernmagnetische Resonanzspektrum zeigt, daß in allen Fällen reines Inden freigesetzt wurde ($\tau = 2.8(\text{m})$, $\tau = 3.4(\text{mc})$, $\tau = 6.7(\text{s})$).

3) Der Sechsring

1.3 - Cyclohexadien

Dreikerniger Olefinkomplex:

Tetra - μ_3 - chloro - dichloro - (1 - 2 - η - cyclohexa - 1.3-dien) - trispalladium

Eine Lösung von 2.0 g (C₇H₅N)₂PdCl₂ (5.22 mmol) in 100 ml Methylenchlorid wird mit 0.63 g Olefin (7.83 mmol) versetzt und bei 20°C vier Stunden gerührt. Es entsteht ein brauner Niederschlag. Man filtriert ab, wäscht dreimal mit tief-siedendem Petroläther und trocknet bei 10 Torr. Erhalten werden 0.79 g (22%) brauner, feinkristalliner Komplex

Zweikerniger Allylkomplex

Verbesserte Vorschrift zur Darstellung von Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclohex - 4 - en - yl) - dipalladium (11)

Eine Suspension von 2.0 g PdCl_2 (11.3 mmol) in 50 ml Acetonitril wird mit 3.2 g (45.0 mmol) frisch destilliertem 1,3 - Cyclohexadien versetzt und bei 20°C 12 Std. gerührt. Im Verlauf der Reaktion ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches von gelbbraun nach blaßgelb. Man destilliert nicht umgesetztes Olefin und das Lösungsmittel bei 12 Torr ab und erhält nach kurzer Trocknung bei 0.2 Torr eine quantitative Ausbeute (2.52 g) des Allylkomplexes. Schmp.: 108°C (Zers.) Lit.: (11) 90 - 95°C (Zers.) nach Umkrist.

3.915 mg Substanz	4.690 mg CO_2	1.470 mg H_2O	1.875 mg Asche
$(\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl})_2$ (446.0)	Ber. C 32.38	H 4.07	Pd 47.80
	Gef. C 32.69	H 4.20	Pd 47.89

Dreikerniger π - Allylkomplex: Tetra - μ_3 - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclohexyl) - trispalladium

4.0 g $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2\text{PdCl}_2$ (10.4 mmol) werden in 80 ml Chloroform gelöst und filtriert. Man gibt die hellbraune Lösung unter Rühren zu einer Mischung von 3.35 g 1,3 - Cyclohexadien (41.6 mmol) und 20 ml Chloroform. Im Verlauf von 2 Stunden hellt sich die Lösung auf und es bildet sich ein brauner Niederschlag. Man trennt ihn durch ein Mikrofilterrohr von der Lösung ab und wäscht ihn dreimal mit kleinen Portionen Chloroform. Die Trocknung erfolgt bei 11 Torr. Erhalten werden 510 mg (24%) ockerfarbene, unter dem Mikroskop einheitlich mikrokristallin erscheinende Substanz,

die in den üblichen organischen Solventien völlig unlöslich ist. Schmp. 105°C (Zers.).

5.612 mg Substanz	4.802 mg CO_2	1.440 mg H_2O	2.864 mg Asche
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Pd}_3\text{Cl}_4$ (623.3)	Ber. C 23.12	H 2.91	Pd 51.22
	Gef. C 23.35	H 2.87	Pd 51.03

Das Infrarotspektrum der Verbindung, aufgenommen in KBr, ist praktisch identisch mit dem des zweikernigen π -Allyl-komplexes.

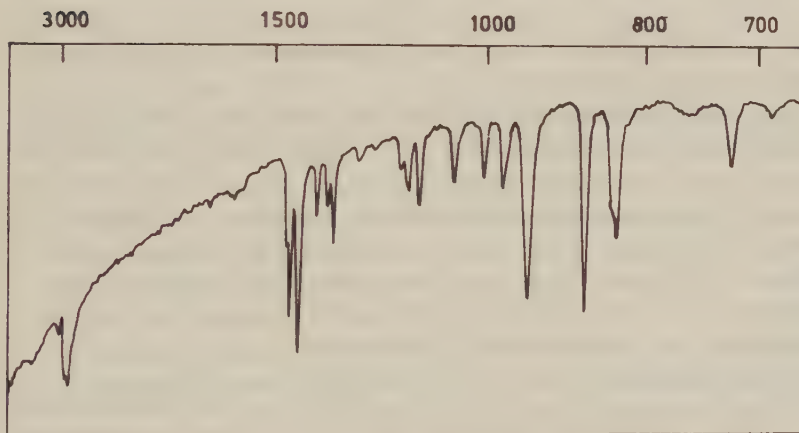


Abb. 42: IR-Spektrum von Tetra - μ_3 - chloro - bis
(1-3- η -cyclohexyl) - trispalladium, aufgenommen
in KBr.

vom Schmp. 120°C (Zers.). Das Produkt ist in Benzol, Chloroform und Methylenchlorid unlöslich.

7.838 mg Substanz	5.540 mg CO_2	1.970 mg H_2O	3.889 mg Asche
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Pd}_3\text{Cl}_6$ (692.2)	Ber. C 20.82	H 2.33	Pd 46.12
	Gef. C 19.29	H 2.81	Pd 49.62

Die Reaktion mit Pyridin führt zur Bildung von Dichloro - bis (pyridin) - palladium. Das Ausgangsolefin wird freigesetzt.

Überführung des dreikernigen Olefinkomplexes in
Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclohexyl) - dipalladium

500 mg Olefinkomplex (0.72 mmol) werden mit 30 ml Eisessig und 2.0 g Natriumacetat 4 Stunden bei 20°C gerührt. Die Suspension nimmt im Verlauf der Reaktion eine dunkel-oliv-grüne Farbe an. Man versetzt mit 50 ml Wasser und extrahiert dreimal mit Methylenchlorid (insgesamt 90 ml). Dies muß schnell geschehen, da sich rasch metallisches Palladium abscheidet. Die vereinigten Extrakte werden einmal mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, am Rotationsverdampfer stark eingeengt und mit tiefsiedendem Petroläther versetzt. Der ausgefallene, grünstichig gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig Petroläther gewaschen und bei 11 Torr getrocknet. Ausbeute: 127 mg (79%).

Das Infrarotspektrum der Verbindung, aufgenommen in KBr, ist identisch mit dem eines nach der Vorschrift von H.DIETL (11) hergestellten Präparats.

Aus der Mutterlauge werden 1.2 g (53%) des zweikernigen η - Allylkomplexes gewonnen und mit Hilfe seines Infrarotspektrums und seines NMR-Spektrums identifiziert. Der Komplex zersetzt sich schnell beim Stehen an der Luft.

Pyridinolyse des dreikernigen η - Allylkomplexes:

Chloro - (1 - 3 - η - cyclohexyl) - N - pyridino - palladium

300 mg Komplex werden in 1 ml CCl_4 suspendiert und tropfenweise mit 0.5 ml Pentadeuteropyridin versetzt. Es bildet sich sofort ein blaßgelber Niederschlag von Bis - pyridin - palladiumchlorid. Die überstehende, gelbe Lösung wird nach einstündigem Stehen durch ein Mikrofilterrohr in ein NMR-Rohr filtriert.

Das NMR-Spektrum zeigt die Bildung des Spaltprodukts an (siehe Abb. S. 59) $\tau = 4.43$ (t, H_α), 5.5 (m, 2 H_β), 8.2 (mc, CH_2).

Integration: Allylprotonen zu Methylenprotonen 1 : 2.2 (ber. 1 : 2).

4) Der Siebenring

Cyclohepten

Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cycloheptyl) - dipalladium wurde nach der Vorschrift von H. DIETL (11), dargestellt.

Reduktion des π - Allylkomplexes:

1.14 g Komplex (2.41 mmol) wird mit einer Mischung von 1 ml Methanol (24.7 mmol) und 25 ml 2n Natronlauge (50 mmol) versetzt und 1 h 20 Minuten unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 86°C), wobei nach einiger Zeit Palladium ausfällt (322 mg, 64% d. Th.). Man filtriert ab, schüttelt viermal mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherextrakte kurz über CaCl_2 und destilliert den Äther bei Normaldruck ab. Erhalten werden 110 mg (24%) einer farblosen Flüssigkeit, die gaschromatographisch untersucht wird.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2m 30% auf firebrick.
Ofentemperatur 58°C. Trägergas synth. Luft 25 ml / min.

1,3 - Cycloheptadien	63%	Ret.-Zeit	5,4 min
Cyclohepten	32%	" "	2,0 min
nicht identifiziert	5%		
1,3,5 - Cycloheptatrien ist nicht vorhanden.			

Pyridinolyse des π - Allylkomplexes:

Chloro - (1 - 3 - η - cycloheptyl) - N - pyridino - palladium

200 mg Komplex werden in 1 ml Chloroform suspendiert und mit 1 ml Pyridin versetzt. Anschließend gibt man wenig tiefsiedenden Petroläther zu und läßt über Nacht stehen, wobei sich große, blaßgelbe Kristalle des Pyridinadduktes bilden. Man filtriert, wäscht mit Petroläther

nach und trocknet bei 20°C / 0.2 Torr.

1.667 mg Substanz	9.525 mg CO ₂	2.590 mg H ₂ O	1.900 mg Asche
0.530 mg Substanz	0.300 ccm N ₂	bei 24°C und 726 Torr	
¹² H ¹⁶ NPdCl (315.1)	Ber. C 45.61	H 5.06	N 4.43 Pd 33.67
	Gef. C 45.87	H 5.11	N 4.37 Pd 33.53

1,3 - Cycloheptadien

Zweikerniger Olefinkomplex: Di - μ - chloro - dichloro - bis (1 - 2 - η - cyclohepta 1,3 - dien) - dipalladium

2.0 g (C₇H₅N)₂PdCl₂ (5.2 mmol) werden in 10 ml Olefin (87 mmol) ohne Lösungsmittel bei 20°C 5 Minuten gerührt, wobei ein gelblicher, voluminöser Niederschlag entsteht. Man versetzt mit 85 ml tiefsiedendem Petroläther, filtriert ab und wäscht noch dreimal mit demselben Lösungsmittel. Die Trocknung erfolgt im Vakuum. Der Niederschlag nimmt im Verlauf von einer Stunde eine blasse Hellockerfärbung an. Man erhält 1.28 g (91%) Produkt vom Schmp. 198°C (Zers.).

Die Substanz löst sich gut in Chloroform. Sie zersetzt sich allmählich unter Entwicklung von Salzsäuregas.

3.881 mg Substanz	4.478 mg CO ₂	1.340 mg H ₂ O	1.546 mg Asche
(C ₇ H ₁₀ PdCl ₂) ₂ (542.9)	Ber. C 30.94	H 3.71	Pd 39.19
	Gef. C 31.49	H 3.86	Pd 39.84

Der Komplex läßt sich durch Erwärmen in Acetonitril quantitativ in den entsprechenden π - Allylkomplex umwandeln.

Dreikerniger Olefinkomplex: Tetra - μ_3 - chloro - dichloro - bis (1 - 2 - η - cyclohepta - 1,3 - dien) - tris-palladium

Eine Lösung von 1.66 g (C_7H_5N)₂PdCl₂ (4.3 mmol) in 30 ml CH₂Cl₂ wird bei 20°C mit 5.0 g (53 mmol) Olefin versetzt, wobei sich sofort ein rotbrauner Niederschlag bildet. Man rührt noch 5 Minuten, versetzt mit tiefsiedendem Petroläther und saugt ab. Der Niederschlag wird dreimal mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen und bei 11 Torr getrocknet. Man erhält 356 mg (34%) hell rotbraunen, feinkristallinen Komplex vom Schmelzpunkt 122°C (Zers.). Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Sie zersetzt sich rasch unter HCl - Entwicklung.

4.265 mg Substanz	3.754 mg CO ₂	1.020 mg H ₂ O	2.125 mg Asche
$C_{14}H_{20}Pd_3Cl_6$ (720.2) Ber. C 23.35 H 2.80 Pd 44.32			
Gef. C 24.02 H 2.68 Pd 49.82			

Die Darstellung von Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclohept - 4 - en - yl) - dipalladium erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von H. DIETL (11). Durch Verwendung von Na₂PdCl₄ in 70 proz. Essigsäure wird der η - Allylkomplex bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Reaktionsdauer bis zur Gelbfärbung der Lösung beträgt etwa 20 Minuten. Zur Bildung größerer Kristalle rührt man vorteilhaft über Nacht bei 20°C.

Reduktion des Allylkomplexes:

1.43 g Komplex (3.05 mmol) werden mit 20 ml 1.0 n methanolischer (490 mmol) NaOH (20 mmol) versetzt und auf dem Dampfbad 10 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom ausgefallenen Palladium ab, versetzt mit Wasser und Äther dreimal aus. Die vereinigten Ätherextrakte werden kurz über CaCl_2 getrocknet und der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Man erhält 470 mg (83%) gelbliche Flüssigkeit.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2 m 20% auf firebrick. Ofentemperatur 70°C . Trägergas synth. Luft ml / min.

1,3	- Cycloheptadien	66%	Ret.-Zeit	3.2 min
1,3,5	- Cycloheptatrien	17%	" "	4.4 min
Cyclohepten		17%	" "	1.3 min.

Tropyliumbromid

Die Ausgangsverbindung wurde nach der Vorschrift von W. von E. DOERING und L.H. KNOX (35) hergestellt.

4.0 g ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$)₂ PdBr_2 (8.5 mmol) und 2.9 g Tropyliumbromid (17.0 mmol) werden in einer Reibschale innig verrieben und mit wenig Chloroform versetzt. Es bildet sich sofort ein unlösliches, einheitlich rotbraunes Produkt. Man filtriert, wäscht noch mehrmals mit Chloroform nach und trocknet bei 11 Torr. Erhalten werden 5.1 g (99%) feinkristallines Produkt vom Schmp. $212-216^\circ\text{C}$ (Zers.).

5.441 mg Substanz	5.459 mg CO ₂	1.080 mg H ₂ O	0.990 mg Asche
C ₁₄ H ₁₄ PdBr ₄ (608.3)Ber.	C 27.64	H 2.27	Pd 17.49
	Gef. C 27.38	H 2.22	Pd 18.20

Die Substanz ist in nicht komplexierenden organischen Solventien völlig unlöslich. Sie löst sich unter Zersetzung in Dimethylsulfoxid.

5) Der Achtring

trans - Cycloocten

Das Olefin wurde nach der Vorschrift von A.C.COPE et al. (113) hergestellt.

Zweikerniger Olefinkomplex: Di - μ - chloro - dichloro - bis (1 - 2 - η - trans - cycloocten) - dipalladium

Eine Lösung von 5.2 g PdCl₂ (29.4 mmol) in 218 ml 50 proz. Essigsäure wird bei 20°C mit 3.5 g (31.8 mmol) des frisch hergestellten Olefins unter Rühren versetzt. Es bildet sich sofort eine ockerfarbene Trübung. Man rührt noch 90 Minuten, gibt 200 ml Wasser zu und stellt in den Kühlschrank. Nach einigen Stunden saugt man das Produkt ab, wäscht dreimal mit Wasser, einmal mit tiefsiedendem Petroläther und zweimal mit n - Pentan. Die Trocknung erfolgt bei 11 Torr über festem Natriumhydroxyd. Man erhält 7.26 g (87%) ockerfarbenedes Kristallpulver vom Schmp. 168°C (Zers.).

5.085 mg Substanz	6.414 mg CO ₂	2.300 mg H ₂ O	1.790 mg Asche
(C ₈ H ₁₄ PdCl ₂) ₂ (575.0)	Ber. C 33.45	H 4.92	Pd 37.05
	Gef. C 34.42	H 5.06	Pd 35.20

Die Substanz löst sich etwas in Chloroform. Der Versuch, den Komplex durch Kochen in Essigsäure in einen η - Allylkomplex umzuwandeln führt zur Zersetzung.

Hydrolytische Zersetzung des Olefinkomplexes

363 mg (0.63 mmol) Olefinkomplex werden in 30 ml Wasser suspendiert und 1 h, 10 Minuten unter leichtem Rückfluß (Badtemp. 124 - 130°C) erhitzt, wobei etwas Komplex in Lösung geht und sich Palladiummetall als Spiegel an der Kolbenwand abscheidet. Man läßt erkalten und extrahiert dreimal mit Äther. Nach Trocknung der vereinigten Ätherphasen über CaCl₂ wird der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Erhalten werden 97 mg (70%) schwach gelbliches Öl.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2 m 30% firebrick.
Ofentemperatur 65°C, Trägergas synth. Luft ml / min.

cis	- Cycloocten	89%	Ret.-Zeit 5.9 min
trans	- Cycloocten	1%	" " 7.0 min
1,3	- Cyclooctadien	6%	" " 8.5 min
nicht identifiziert		4%	" " 5.1 min

1,3 - Cyclooctadien

Zweikerniger Olefinkomplex: Di - μ - chloro - dichloro - bis (1 - 2 - η - cycloocta - 1,3 - dien) - dipalladium

Da F. DONATI und C. CONTI (71) keine genauen Angaben zur Herstellung des zweikernigen Olefinkomplexes geben, sei hier die eigene Arbeitsweise angeführt:

Eine Suspension von 2.0 g $(C_7H_5N)_2PdCl_2$ in 15 ml Olefin wird bei Raumtemperatur 4 Tage gerührt. Anschließend versetzt man mit 100 ml n - Pentan, wobei ein ockerfarbener Niederschlag entsteht. Man filtriert, wäscht dreimal mit n - Pentan und trocknet bei 11 Torr. Erhalten werden 1.39 g (47%) mittelbrauner, feinkristalliner Komplex vom Schmp. 115 - 120°C (Lit. (71); 110°C (Zers.).

Es ist in CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und Benzol löslich.

5.719 mg Substanz	6.944 mg CO_2	2.110 mg H_2O	2.182 mg Asche
$(C_8H_{12}PdCl_2)_2$ (571.0)	Ber. C 33.66	H 4.24	Pd 37.27
	Gef. C 33.14	H 4.13	Pd 38.15

Der zweikernige Olefinkomplex läßt sich auch durch Reaktion des Olefins (15 ml) mit fein gepulvertem $PdCl_2$ (2.0 g (11.3 mmol) unter den selben Bedingungen durchführen. Man erhält in 45% Ausbeute ein weniger reines Produkt vom Schmp. 105°C (Zers.).

Überführung des zweikernigen Olefinkomplexes in

Di - μ - chloro - bis(1 - 3 - η - cyclooct - 4 - en - yl) - dipalladium:

Eine Suspension von 1.6 g (2.8 mmol) des Olefinkomplexes

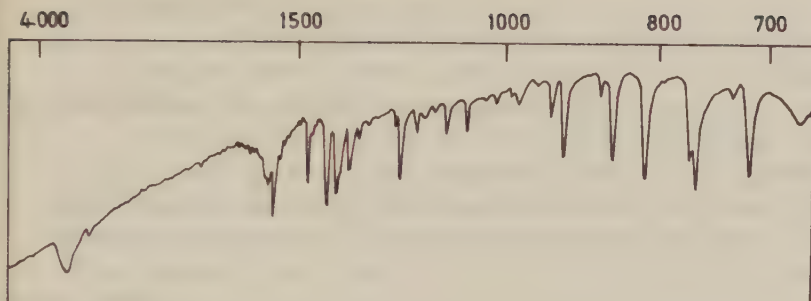


Abb. 43: IR-Spektrum des dreikernigen Olefinkomplexes
(KBr-Preßling)

Überführung des dreikernigen Olefinkomplexes in
Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclooct - 4 - en - yl) -
dipalladium und Dichloro - bis (acetonitril) - palladium.

1.0 g (1.34 mmol) Olefinkomplex werden bei 20°C in 25 ml
Acetonitril suspendiert, wobei eine schnelle Farbaufhellung
zu beobachten ist. Man rührt über Nacht und destilliert
das Lösungsmittel bei 12 - 15 Torr ab (Rotationsverdampfer).
Es entstehen 1.16 g grünstichig gelbe Substanz, die nach
dem IR-Spektrum ein Gemisch des π - Allylkomplexes
und des Bis - acetonitril-palladiumchlorid-Komplexes ist.
Es läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus
Benzol in seine Einzelkomponenten trennen, da der Acetoni-
trilkomplex eine etwas geringere Löslichkeit besitzt.

in 60 ml 70 proz. Essigsäure wird bei 20°C fünf Tage gerührt. Man versetzt mit 60 ml Wasser, filtriert ab und wäscht mit Wasser nach. Anschließend wird der grünlich gelbe Niederschlag in Methylenchlorid gelöst, filtriert um ausgefallenes Palladium abzutrennen und mit tiefsiedendem Petroläther versetzt. Man erhält 1.35 g (97%) des π - Allylkomplexes, der zur weiteren Reinigung aus Acetonitril umkristallisiert wird. Schmelzpunkt 115°C (Zers.).

4.692 mg Substanz	6.584 mg CO ₂	1.910 mg H ₂ O	2.026 mg Asche
(C ₈ H ₁₁ PdCl) ₂ (498.2) Ber.	C 38.61	H 4.44	Pd 42.80
	Gef. C 38.30	H 4.56	Pd 43.18

Dreikerniger Olefinkomplex: Tetra - μ_3 - chloro - dichloro - bis (1 - 2 - η - cycloocta - 1,3 - dien) - trispalladium

2.0 g (C₇H₅N)₂PdCl₂ (5.22 mmol) werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst und mit 6.9 g (64.0 mmol) Olefin versetzt. Man rührt 5 min bei 20°C und fällt dann durch Zugabe von 300 ml tiefsiedendem Petroläther. Man wäscht noch zweimal mit Petroläther und trocknet bei 11 Torr. Erhalten werden 1.07 g (83%) ockerfarbener, feinkristalliner Komplex vom Schmelzpunkt 140°C (Zers.).

7.159 mg Substanz	6.704 mg CO ₂	2.020 mg H ₂ O	3.090 mg Asche
C ₁₆ H ₂₄ Pd ₃ Cl ₆ (748.3) Ber.	C 25.68	H 3.23	Pd 42.66
	Gef. C 25.96	H 3.16	Pd 43.16

Die Substanz ist in Methylenchlorid etwas löslich, in Benzol praktisch unlöslich.

Aus der gelb gefärbten Mutterlauge lassen sich noch 143 mg (11%) des gelben, zweikernigen π - Allylkomplexes gewinnen.

Zweikerniger Allylkomplex: Di - μ - chloro - bis
(1 - 3 - η - cyclooct - 4 - en - yl) - dipalladium

Verbesserte Darstellungsmethode

Eine Lösung von 11.9 g (68.5 mmol) PdCl_2 und 7.85 NaCl (137 mmol) in 500 ml 70 proz. Essigsäure wird mit 14.4 g Olefin (133 mmol) bei 20°C versetzt und gerührt. Nach 30 min beginnt die Abscheidung von gelben Kristallen. In 2 Tagen ist die Lösung rein gelb gefärbt und es ist ein Kristallbrei entstanden. Man versetzt mit 500 ml Wasser, saugt das Produkt ab, wäscht zweimal mit Wasser, dann mit tiefsiedendem Petroläther und trocknet bei 11 Torr über Silicagel und Natronplätzchen. Man erhält eine praktisch quantitative Ausbeute (17.1 g) des gelben Komplexes vom Schmp. 187°C (Zers.) (Lit.⁽¹¹⁾; 170 - 180°C Zers.).

Hydrolytische Zersetzung von Di - μ - chloro - bis
(1 - 3 - η - cyclooct - 4 - en - yl) - dipalladium

310 mg (066 mmol) Komplex werden mit 40 ml 1 n NaOH versetzt und eine Stunde unter Rückfluß (Badtemp. 120°C) gekocht, wobei sich metallisches Palladium abscheidet. Man läßt erkalten, extrahiert dreimal mit Äther, trocknet die vereinigten Ätherphasen nach einmaligem Waschen mit Wasser kurz mit CaCl_2 und destilliert das Lösungsmittel bei Normaldruck ab. Erhalten werden 85.8 mg (64%) gelbes Öl.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2 m 30% auf firebrick,
Ofentemp. 90°C, Trägergas synth. Luft 18 ml / min.

cis - Cycloocten	7%	Ret.-Zeit	2.0 min
cis, cis - 1,3 - Cyclooctadien	74%	" "	2.8 min
Cyclooctatetraen	12%	" "	6.6 min
nicht identifiziert	7%	" "	8.9 min

Bei der nicht identifizierten Substanz handelt es sich
vielleicht um einen Kohlenwasserstoff, der durch dehydrieren-
de Dimerisierung des Allylliganden entstanden ist.

Reduktion von Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclooct -
4 - en - yl) - dipalladium.

604 mg (1.28 mmol) η - Allylkomplex werden mit 20 ml 1 n
methanolischer NaOH versetzt und 4 Minuten unter Rückfluß
erhitzt, wobei sofort Palladium ausfällt. Nach dem Ab-
kühlen wird mit Wasser versetzt und dreimal mit Äther
extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden zweimal
mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach
Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck erhält man
221 mg (85%) gelbes Öl.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2 m 30% auf firebrick.
Ofentemperatur 65°C. Trägergas synth. Luft 18 ml / min.

cis, cis - 1,3 - Cyclooctadien	64%	Ret.-Zeit	8.5 min
cis - Cycloocten	28%	" "	5.9 min
cis,trans - 1,3-Cyclooctadien	8%	" "	9.4 min.

Für cis, trans - 1,3 - Cyclooctadien war keine Vergleichssubstanz vorhanden. Die Zuordnung des Peaks, der 1 min nach dem Peak des cis, cis - Isomeren auftritt, beruht auf der Beobachtung, daß trans - Cycloocten im Vergleich zu cis - Cycloocten ebenfalls eine geringfügig längere Retentionszeit in der Säule aufweist.

Arbeitet man mit einer Mischung von Methanol in wäßriger Natronlauge, konkurrieren die Reduktion durch das Methylation und die Hydrolyse miteinander. Dies zeigt sich an den Ergebnissen der folgenden drei Versuche. Es fällt auf, daß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nur eine geringe Abhängigkeit von der Reaktionszeit und den eingesetzten Molverhältnissen vom Komplex und Reduktionsmittel aufweisen.

Verwendet wurde jeweils eine 2 m Säule mit Diäthylenglycol-succinatpolyester 30% auf firebrick. Trägergas synth. Luft 25 ml / min.

- a) 730 mg Komplex (1.47 mmol), 0.15 ml CH_3OH (3.75 mmol),
10 ml 2 n NaOH (20 mmol), 30 Minuten kochen unter Rückfluß

Ausbeute 59%

Ofentemperatur 80°C

cis, cis - 1,3 - Cyclooctadien	85%	Ret.-Zeit	3.6 min
cis - Cycloocten	13%	" "	2.6 min
Cycloocten	1%	" "	2.2 min
nicht identifiziert	1%		

- b) 6.09 g Komplex (12.2 mmol), 50 ml CH_3OH (1.24 Mol),
6.5 ml 2 n NaOH (13.0 mmol), 8 Std.

Ausbeute 88%

Ofentemperatur 68°C

cis, cis - 1,3 - Cyclooctadien	79%	Ret.-Zeit	4.9 min
cis - Cycloocten	12,5%	" "	3.3 min
Cyclooctan	0,5%	" "	2.6 min
nicht identifiziert	1%		

c) 3.40 g Komplex (6.85 mmol), 2.5 ml CH_3OH (62.5 mmol),
50 ml 2 n NaOH (100 mmol), 4 Std.

Ausbeute 76%

Ofentemperatur 50°C

cis, cis - 1,3 - Cyclooctadien	76%	Ret.-Zeit	2.6 min
cis - Cycloocten	14%	" "	1.9 min
Cyclooctan	1%	" "	1.5 min
nicht identifiziert	8%		

Reaktion des zweikernigen π - Allylkomplexes mit PdCl_2 :

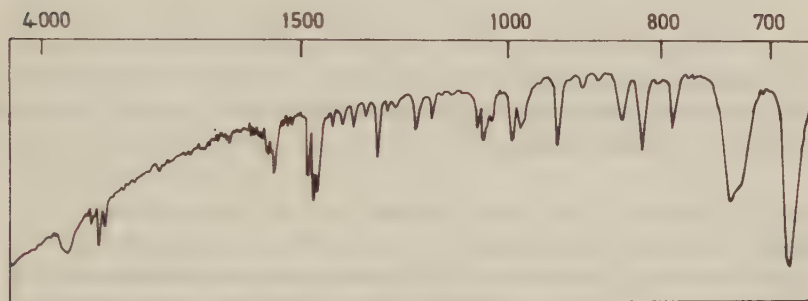
Tetra - μ_3 - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclooct - 4 - en - yl) - trispalladium

Eine Suspension von 400 mg (2.82 mmol) fein verriebenem PdCl_2 in 30 ml wasserfreiem Benzol wird unter Rühren mit 1.41 g (2.82 mmol) des zweikernigen π - Allylkomplexes versetzt. Nach viertägigem Rühren verändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches von rötlich braun nach ocker. Unumgesetztes PdCl_2 setzt sich als fester Kuchen am Boden des Reaktionsgefäßes ab. Der darüber befindliche ockerfarbene Niederschlag wird in ein Glasfilterrohr (G 3) dekantiert und mit mehreren Portionen Benzol gut nachgewaschen. Nach der Trocknung bei 11 Torr erhält man 330 mg (17%) feinkristalline, ockerfarbene Substanz vom Schmp. 145°C (Zers.). Das Produkt ist in Aceton, Benzol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 völlig unlöslich.

8.360 mg Substanz 8.880 mg CO₂ 2.290 mg H₂O 3.802 mg Asche

C ₁₆ H ₂₂ Pd ₃ Cl ₄ (675.4)Ber.	C 28.46	H 3.25	Pd 47.27
Gef.	C 28.99	H 3.14	Pd 45.48

Infrarotspektrum (KBr-Preßling)



Cyclooctatetraen

cis - Dichloro - (η - cyclooctatetraen) - palladium

Da H.P.FRITZ und H. KELLER (40) keine experimentellen Angaben zur Darstellung des Komplexes machen, sei hier eine einfache Arbeitsweise kurz beschrieben.

5.0 g (28.2 mmol) fein verriebenes PdCl₂ werden in 100 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und mit 3.12 g (29.9 mmol) frisch destilliertem Olefin versetzt und bei 20°C gerührt. Nach 10 min beginnt die Bildung eines feinkristallinen, ziegelroten Niederschlags. Man rührt über Nacht weiter, saugt

dann das Produkt ab, wäscht zweimal mit Äther und trocknet bei 10^{-3} Torr. Erhalten werden 6.69 g (83%) ziegelrotes Kristallpulver vom Schmp. 150°C (Zers.) (Lit.⁽⁴⁰⁾: keine Angabe). Die Substanz, die sich nur in CH_2Cl_2 und CHCl_3 merklich und ohne Zersetzung löst, ist bei Kühlung etwa 6 Monate haltbar.

Die Reaktion von cis - Dichloro - (η - cyclooctatetraen) - palladium mit Palladiumchlorid: Tetrachloro - (η - cyclooctatetraen) - dipalladium

500 mg Komplex (1.78 mmol) werden in 5 ml wasserfreiem Benzol suspendiert und mit 316 mg (1.78 mmol) feinst gepulvertem PdCl_2 versetzt. Nach viertägigem Rühren bei 20°C läßt sich beim Absetzen der Suspension nur noch ein Teil des Palladiumchlorids erkennen. Nach dreiwöchigem Rühren ist die Reaktion beendet. Man filtriert das völlig unlösliche Produkt ab, wäscht gut mit tiefsiedendem Petroläther aus und trocknet bei 11 Torr. Erhalten wird in quantitativer Ausbeute (800 mg) ein mittelbraunes Pulver, das unter dem Mikroskop eine einheitliche, feinkristalline Struktur aufweist. Schmp. $170 - 175^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

9.600 mg Substanz	6.890 mg CO_2	1.680 mg H_2O	4.502 mg Asche
$(\text{C}_8\text{H}_8\text{Pd}_2\text{Cl}_4)_n$	Ber. C 20.94	H 1.76	Pd 46.90
	Gef. C 19.59	H 1.96	Pd 46.39

Die Reaktion von Tetrachloro - (η - cyclooctatetraen) -
dipalladium mit Cyclooctatetraen: cis - Dichloro -
(η - cyclooctatetraen) - Palladium

250 mg Komplex werden in 30 ml CHCl_3 suspendiert und mit
5 ml frisch destilliertem Cyclooctatetraen versetzt. Man
rührt 4 Stunden bei 20°C , wobei die Farbe der Suspension
langsam nach rötlichbraun umschlägt. Es wird filtriert,
mit Petroläther gewaschen, bis kein Olefingeruch mehr
wahrzunehmen ist und bei 0.2 Torr getrocknet. Erhalten
werden 270 mg (88%) hellrotbraunes Produkt, dessen
Infrarotspektrum mit dem des Komplexes Cyclooctatetraen $\cdot \text{PdCl}_2$
identisch ist.

Pyridinolyse von Tetrachloro - (η - cyclooctatetraen)
- dipalladium: Cyclooctatetraen

100 mg Komplex werden mit 0.5 ml CDCl_3 verrührt und
tropfenweise mit 1 ml Pentadeuteropyridin versetzt. Es
entsteht sofort ein blaßgelber Niederschlag von Dichloro - bis
(N - pyridino) - palladium. Man filtriert durch ein
Mikrofilterrohr in ein NMR-Röhrchen und nimmt sofort ein
Spektrum auf: $\tau = 4.25$ (s).

6) Der Neunring

cis - Cyclononen

Aus cis - Cycloocten erhält man durch Addition von Dibrom-
carben 9,9 - Dibrom - bicyclo (6.1.0) nonan, das mit

Magnesium zu 1,2 - Cyclononadien reagiert. Die anschließende Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak führt zum gewünschten Olefin. Mit Ausnahme der Darstellung des Dibromaddukts wurde eine Vorschrift von P.GARDNER und M. NARAYANA (108) herangezogen.

9,9 - Dibrom - bicyclo (6.1.0) nonan:

Zur Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser werden im Kolben mit Rückflußkühler und Stickstoffzuleitung eine Mischung von 55.1 g (0.50 mmol) cis - Cycloocten und 253 g Bromoform (1.0 Mol) zugegeben, anschließend mit 2.0 g Triäthylbenzylammoniumchlorid versetzt und 4 Tage auf 40°C gehalten (Thermostat). Am zweiten Tag werden nochmals 2.0 g Triäthylbenzylammoniumchlorid zugegeben. Nach erfolgter Reaktion wird zur besseren Phasentrennung mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung versetzt. Man extrahiert viermal mit Äther, trocknet die vereinigten Ätherphasen über $MgSO_4$, destilliert den Äther ab und entfernt unumgesetztes Ausgangsmaterial bei 10^{-3} Torr, wobei die Badtemperatur höchstens 30°C betragen darf. Der Rückstand wird in tiefsiedendem Petroläther aufgenommen und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxyd (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe I) gereinigt. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wird das schwach gelbe Produkt (Ausbeute: 33%) sofort nach der anfangs genannten Vorschrift weiterverarbeitet.

Zweikerniger Olefinkomplex: Di - μ - chloro - dichloro - bis (1 - 2 - η - cyclononen) - dipalladium

2.0 g (16.1 mmol) cis - Cyclononen werden zur Lösung von 2.86 g (16.1 mmol) PdCl_2 in 70 proz. Essigsäure gegeben und bei 20°C gerührt. Innerhalb einer Minute fällt ein gelblich brauner Niederschlag aus. Nach zweistündigem Rühren versetzt man mit 200 ml Wasser und rührt noch eine Stunde. Man saugt das Produkt ab, wäscht dreimal mit Wasser und einmal mit wenig Äther (der Komplex ist in Äther merklich löslich) und trocknet über Kieselgel / KOH bei 10^{-3} Torr. Erhalten werden 4.27 g (88%) hellockerfarbener, feinkristalliner Komplex vom Schmp. 150°C (Zers.). Die Verbindung löst sich etwas in Äther, besser in Chloroform und Benzol. Es gelingt daher, eine Molekulargewichtsbestimmung durchzuführen.

6.701 mg Substanz	8.893 mg CO_2	3.250 mg H_2P	3.255 mg Asche
$(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{PdCl}_2)_2$ (603.1)	Ber. C 35.84	H 5.35	Pd 35.28
	Gef. C 36.22	H 5.43	Pd 33.20

Mol.-Masse: Gef. 593 (kryoskop. in Benzol bei 37°C,
Mechrolab VPO).

Der Komplex ist an der Luft monatelang haltbar. Er reagiert mit Acetonitril unter Bildung von $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})_2\text{PdCl}_2$ und Freisetzung des Ausgangsolefins.

Zweikerniger π - Allylkomplex: Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclononyl) - dipalladium

1.0 g Olefinkomplex (3.32 mmol) wird mit einer Lösung von 0.57 g (6.64 mmol) Natriumacetat in 60 ml Eisessig versetzt

und 15 min unter Rühren unter Rückfluß gekocht, wobei sich etwas metallisches Palladium an der Kolbenwand abscheidet. Nach Zusatz von 300 ml Wasser bildet sich ein graugelber Niederschlag. Man extrahiert viermal mit insgesamt 250 ml Methylenchlorid, trocknet die vereinigten Extrakte kurz über CaCl_2 und engt nach Zusatz von wenig tiefsiedendem Petroläther die Lösung am Rotationsverdampfer stark ein. Das gebildete gelbe Produkt wird abgesaugt und bei 0.2 Torr über KOH getrocknet.

Ausbeute: 390 mg (45%) hellgelber Komplex vom Schmp. 130-135°C (Zers.).

4.882 mg Substanz	7.269 mg CO_2	2.370 mg H_2O	1.840 mg Asche
$(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{PdCl})_2$ (530.1) Ber.	C 40.78	H 5.70	Pd 40.14
	Gef. C 40.63	H 5.43	Pd 37.69

Mol-Masse 535 (kryoskop. in Benzol bei 37°C, Mechrolab VP0).

Reduktion von Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclononyl)-dipalladium:

74.5 mg Komplex (2.47 mmol) werden mit 10 ml 1 n methanolischer Natronlauge versetzt und 10 min in einem Ölbad von 100°C unter Rückfluß erhitzt, wobei sich sofort Palladium abscheidet. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser, extrahiert dreimal mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser und trocknet über CaCl_2 . Man destilliert den Äther bei Normaldruck vorsichtig ab und erhält 19.4 mg (56%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem IR-Spektrum aus praktisch reinem cis - Cyclononen besteht. Das trans - Isomere, das durch seine charakteristischen Banden bei 10.3 (vs) und 12.5 (s) cm^{-1} erkannt werden könnte, ist nicht vorhanden.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2 m 30% auf firebrick.
Ofentemperatur 65°C. Trägergas synth. Luft 18 ml / min.

cis - Cyclononen	98%	Ret.- Zeit	12.5 min
nicht identifiziert	2%		

Pyridinolyse des π - Allylkomplexes: Chloro - (1 - 3 - η - cyclononyl) - N - pyridino - palladium

200 mg Komplex werden in 1 ml CDCl_3 gelöst und tropfenweise mit 1.5 ml Pentadeuteropyridin versetzt. Es entsteht eine hellgelbe Lösung, aus der sich bald wenige blaßgelbe Kristalle abscheiden. Man filtriert vom ausgefallenen Produkt ab und nimmt ein NMR-Spektrum der Lösung auf (S. 62). Nun wird die Lösung in 10 ml tief-siedenden Petroläther gegeben, wobei ein blaßgelber Niederschlag entsteht. Man saugt das Produkt ab, wäscht mit Petroläther nach und trocknet bei 0.2 Torr.

6.415 mg Substanz	10.578 mg CO_2	3.080 mg H_2O	2.200 mg Asche
4.954 mg Substanz	0.182 ccm N_2 bei 29°C und 719 Torr		
$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NPdCl}$ (344.2)	Ber. C	48.86	H 5.86 N 4.07 Pd 32.35
	Gef. C	46.98	H 5.61 N 3.92 Pd 35.80

7) Der Zehnring

cis, trans - 1,3 Cyclodecadien

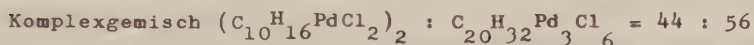
Zur Darstellung des Olefins benützte man die Vorschriften von A.T.BLOMQUIST et al. (109) und R.W.FAWCETT et al. (110). Die Reinigung des Rohprodukts wurde am präparativen Gaschromatographen über eine 2 m Säule Silikonöl XE - 60 vorgenommen.

Versuch zur Darstellung eines Olefinkomplexes:
Gemisch aus zwei- und dreikernigem Olefinkomplex

Eine Lösung von 0.78 PdCl_2 (4.40 mmol) in 24.4 ml 70 proz. Essigsäure wird bei 20°C mit 0.60 g Olefin versetzt und über Nacht gerührt, wobei etwas Palladium ausfällt. Man versetzt mit 200 ml Wasser und extrahiert den entstandenen hellockerfarbenen Niederschlag mit mehreren Portionen Methylenchlorid. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet, auf ein kleines Volumen eingeeengt und mit tiefsiedendem Petroläther / Äther versetzt. Es entsteht ein mittelbrauner Niederschlag, der in CH_2Cl_2 nur noch wenig löslich ist. Man wäscht ihn mit wenig tiefsiedendem Petroläther und trocknet bei 0,2 Torr. Erhalten werden 420 mg Substanz vom Schmp. 129°C (Zers.), die nach der C/H-Analyse aus einem Gemisch von zwei- und dreikernigem Olefinkomplex besteht.

4.996 mg Substanz	6.331 mg CO_2	2.070 mg H_2O	2.140 mg Asche
$(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{PdCl}_2)_2$ (627.1) Ber. C 38.31 H 5.14 Pd 33.94			
Gef. C 34.58 H 4.64 Pd 42.83			

Aus dem gefundenen Wert für Kohlenstoff berechnet sich ein Verhältnis zweikerniger: dreikernigem Olefinkomplex von 44 : 56%. Berechnet man hierzu die prozentische Zusammensetzung, so ergeben sich folgende Werte:



Ber.	C	34.58	H	4.51	Pd	37.46
Gef.	C	34.58	H	4.64	Pd	42.83

Es gelingt nicht, das Komplexbgemisch durch Erwärmen in Eisessig/Natriumacetat in einen π - Allylkomplex überzuführen. Man beobachtet Zersetzung des Ausgangsmaterials unter Abscheidung eines Palladiumspiegels.

8) Der Elfring

trans - Cycloundecen

Die Darstellung des Olefins folgte der Vorschrift von W.ZIEGENBEIN (111) bis zur Stufe der Cycloundecen - 1 - carbonsäure. Da sich die Decarboxylierung der Säure im Quarzrohr bei 320°C am Zinkoxidkontakt als nur schlecht durchführbar erwies, wurde in Chinolin bei 238°C in Gegenwart von Kupferchromit erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute bei der Decarboxylierung: 39%; $n_D^{23} = 1.4823$
(Lit. (111): $n_D^{25} = 1.4824$)

Zweikerniger π - Allylkomplex: Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cycloundecyl) - dipalladium

55 ml Stammlösung (= 1.83 g PdCl_2 , 10.3 mmol) wurde mit 2.0 ml (13.3 mmol) trans - Cycloundecen einen Tag bei 20°C

gerührt. Als keine ersichtliche Reaktion eintrat, wurde 1 Stunde unter leichtem Rückfluß gekocht, wobei etwas Palladium ausfiel. Am Kolbenrand bildete sich ein mit metallischem Palladium vermischtes Öl. Nach Zusatz von Wasser entstand eine heilbraune Trübung. Man extrahierte mit Methylenchlorid und erhielt nach dem Waschen mit Wasser und kurzer Trocknung über CaCl_2 durch Zusatz von tiefsiedendem Petroläther 440 mg eines braunen, uneinheitlichen Produkts vom Schmp. $138 - 150^\circ\text{C}$ (Zers.). Man löste in Benzol und reinigte über eine mit Kieselgel $254 \text{ PF/C}_6\text{H}_6$ beschickte Säule. In der Säule blieb eine braune, nicht eluierbare Zone zurück; die durchgelaufene Lösung war gelb gefärbt. Sie wurde stark eingeeengt und mit Äther versetzt, wobei ein hellgelber Niederschlag entstand. Man saugte ab, wusch mit wenig Äther und trocknete bei 11 Torr. Erhalten wurden 230 mg (8%) gelbes, kristallines Produkt vom Schmp. 160°C (Zers.).

4.720 mg Substanz	7.734 mg CO_2	2.720 mg H_2O	1.692 mg Asche
$(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{PdCl})_2 (586.2)$	Ber. C 45.07	H 6.35	Pd 36.29
	Gef. C 44.72	H 6.45	Pd 35.85

Pyridinolyse des π - Allylkomplexes: Chloro - (1 - 3 - η - cycloundecyl) - N - pyridino - palladium

200 mg Komplex werden in 1 ml CDCl_3 gelöst und tropfenweise mit 2 ml Pentadeuteropyridin versetzt, wobei die Lösung eine blaßgelbe Färbung annimmt. Man läßt 10 min stehen und filtriert direkt in ein NMR - Röhrchen (NMR-Spektrum (siehe S.).

Die Isolierung des Pyridinadduktes erfolgt durch Fällung aus der Lösung mit tiefsiedendem Petroläther. Das blaßgelbe Produkt wird mehrmals mit Petroläther gewaschen, bis kein Geruch nach Pyridin mehr wahrzunehmen ist.

Getrocknet wird bei 11 Torr.

2.960 mg Substanz	5.206 mg CO ₂	1.450 mg H ₂ O	0.870 mg Asche
5.134 mg Substanz	0.177 ccm N ₂	bei 26°C und 716 Torr	
C ₁₆ ^H ₁₉ ^D ₅ NPdCl (377.2)	Ber. C 50.95	H+D 7.73	N 3.71 Pd 28.21
	Gef. C 50.19	H+D 7.48	N 3.70 Pd 29.47

9) Der Zwölfring

Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclododecyl) - dipalladium wurde nach der Vorschrift von H. DIETL (11) hergestellt.

Reduktion von Di - μ - chloro - bis (1 - 3 - η - cyclododecyl) - dipalladium

2.0 g Komplex (3.26 mmol) werden mit 40 ml 2 n NaOH (80 mmol) und 2.0 ml Methanol (49.4 mmol) versetzt und 3 h 30 min unter Rückfluß erhitzt (Badtemp. 71 - 81°C). Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Palladium (1.34 g) abfiltriert und viermal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen werden kurz über CaCl₂ getrocknet und der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Erhalten werden 880 mg (82%) gelbliches Öl.

Gaschromatographische Analyse:

β, β' - Oxidipropionitril 2 m 20% auf Kieselgur Ofentemp. 68°C
Trärgas synth. Luft 25 ml /min.

trans - Cyclododecen	73%	Ret.-Zeit	22.5 min
cis - Cyclododecen	27%	" "	26.5 min

Pyridinolyse des π - Allylkomplexes: Chloro - (1 - 3 - η - cyclododecyl) - N - pyridino - palladium

500 mg Komplex werden mit 1.5 ml CDCl_3 versetzt, wobei teilweise Lösung eintritt. Nun tropft man langsam 2 ml Pentadeuteropyridin dazu und nimmt von der klaren, gelben Lösung ein NMR-Spektrum auf. Zur Isolierung des Pyridinadduktes fällt man mit tiefsiedendem Petroläther und kristallisiert aus wenig Benzol um.

6.438 mg Substanz 12.340 mg CO_2 3.940 mg H_2O 1.800 mg Asche

5.134 mg Substanz 0.167 ccm N_2 bei 27°C und 706 Torr

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{D}_5\text{NPdCl}$ (391.2) Ber. C 52.19 H+D 7.97 N 3.58 Pd 27.20
Gef. C 52.31 H+D 7.97 N 3.43 Pd 27.96

cis, trans - 1,3 Cyclododecadien

Zweikerniger π - Allylkomplex: Di - μ - chloro - bis
(1 - 3 - η - cyclododec - 4 - en - yl) - dipalladium

Eine Lösung von 4.0 g (22.6 mmol) PdCl_2 in 70 proz. Essigsäure wird bei 20°C mit 3.70 g (22.6 mmol) Olefin versetzt und gerührt. Nach 10 min ist die Bildung eines mittelbraunen

Niederschlags zu erkennen, der im Verlauf von 4 Std. eine gelbliche Farbe annimmt. Beim Stehenlassen über Nacht scheiden sich gelbe Kristalle ab. Man versetzt die überstehende dunkelgelbe Lösung mit 300 ml Wasser, wobei weiteres Produkt ausfällt, filtriert und wäscht dreimal mit Wasser, anschließend einmal mit wenig tiefsiedendem Petroläther (der Komplex ist in Petroläther etwas löslich). Die Trocknung erfolgt bei 10^{-3} Torr. Man erhält 6.85 g (100%) hellgelbes Kristallpulver. Eine Probe der aus Acetonitril umkristallisierten Substanz schmilzt bei 142°C (Zers.).

3.348 mg Substanz	5.782 mg CO_2	2.020 mg H_2O	1.240 mg Asche
$(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{PdCl})_2$ (610.3)	Ber. C 47.23	H 6.28	Pd 34.87
	Gef. C 47.13	H 6.75	Pd 37.04

Mol-Masse 621 (kryoskop. in Benzol bei 37°C , Mechrolab VPO).

Reduktion von Di - μ - chloro - (1 - 3 - η - cyclododec - 4 - en - yl) - dipalladium

2.06 g Komplex (3.37 mmol) werden mit 20 ml 1 n methanolischer NaOH versetzt, wobei sofort Palladium ausfällt. Die überstehende Lösung ist farblos. Man filtriert, gießt das Filtrat in 200 ml Wasser und extrahiert viermal mit insgesamt 60 ml Äther. Nach Trocknung über CaCl_2 wird der Äther bei Normaldruck abdestilliert. Das zurückbleibende farblose Öl (454 mg (83%)) wurde gaschromatographisch untersucht.

Gaschromatographische Analyse:

Diäthylenglycolsuccinatpolyester 2 m 30% auf firebrick
Ofentemp. 65°C Trägergas synth Luft 25 ml / min.

cis, trans - 1,3 - Cyclododecadien	99%	Ret.-Zeit	3.5 min
trans, trans - 1,5-Cyclododecadien	1%	" "	5.3 min

trans, trans - 1,5 - Cyclododecadien

Zweikerniger Olefinkomplex: Di - μ - chloro - dichloro -
bis (1-2- η - cyclododec - 5 - en - yl) - dipalladium

150 ml Stammlösung (= 5.0 g PdCl_2 , 28.2 mmol) wird mit 4.62 g Olefin (28.2 mmol) versetzt und bei 20°C gerührt. An der Phasengrenze zum Olefin bildet sich sofort etwas gelblicher Niederschlag. Man rührt über Nacht, wobei wenig Palladium ausfällt und versetzt mit 300 ml Wasser. Hierbei entsteht eine hellbraune Fällung, die schnell in ein dunkles Öl übergeht. Man extrahiert dreimal mit insgesamt 150 ml CHCl_3 , wäscht die vereinigten Extrakte zweimal mit Wasser und trocknet über CaCl_2 . Nun wird auf wenige ml eingeengt und mit tiefsiedendem Petroläther versetzt. Es entsteht ein bräunlich gelber, einheitlicher Niederschlag, der abgesaugt, mehrmals mit Petroläther gewaschen und bei 0.2 Torr getrocknet wird. Man erhält 2.04 g (20%) dunkelgelbe Substanz vom Schmp. 138°C (Zers.). Sie löst sich gut in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , weniger gut in Benzol. Ihre Lösungen zersetzen sich schnell. An der Luft ist die Substanz etwa drei Wochen haltbar.

6.153 mg Substanz	9.551 mg CO ₂	3.280 mg H ₂ O	2.410 mg Asche
(C ₁₂ H ₂₀ PdCl ₂) ₂ (682.6) Ber. C	42.19	H 5.90	Pd 31.15
Gef. C	42.36	H 5.97	Pd 39.17

Der Versuch, den Olefinkomplex durch Erwärmen in einen π - Allylkomplex umzuwandeln, führte zu wenig ockerfarbenem Produkt vom Schmelzpunkt 165°C das nicht gereinigt werden konnte.

trans, trans, trans - 1,5,9 - Cyclododecatrien

Dreikerniger Olefinkomplex: Tetra - μ_3 - chloro - dichloro - bis (η - cyclododecatrien) - trispalladium

Eine Suspension von 5.0 g fein gepulvertem PdCl₂ (28.2 mmol) in 150 ml CH₂Cl₂ wird bei 20°C mit 4.8 Olefin (29.2 mmol) versetzt und gerührt. Im Verlauf von 3 Stunden löst sich das Palladiumchlorid, dafür entsteht allmählich ein hellbrauner Niederschlag. Man rührt über Nacht und gibt 250 ml tiefsiedendem Petroläther zu, wobei sofort eine orangefarbene Fällung entsteht. Sie wird abfiltriert, zweimal mit Petroläther gewaschen und bei 11 Torr getrocknet. Erhalten werden 5.95 g (74%) ockerfarbenes, feinkristallines Pulver vom Schmp. 203°C (Zers.).

Die Substanz ist in CH₂Cl₂ mäßig löslich. Sie zersetzt sich innerhalb von 3-4 Wochen.

6.181 mg Substanz	7.698 mg CO ₂	2.330 mg H ₂ O	2.390 mg Asche
C ₂₄ H ₃₆ Pd ₃ Cl ₆ (856.5) Ber. C	33.67	H 4.21	Pd 37.28
Gef. C	33.99	H 4.22	Pd 38.67

Erhitzt man den Komplex in Eisessig / Natriumacetat, erhält man ein acetathaltiges, blaßgelbes Produkt unbestimmter Zusammensetzung.

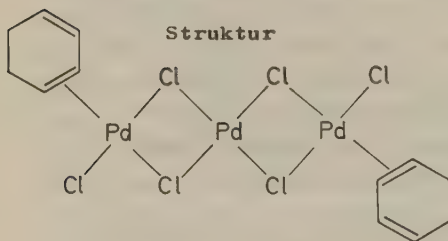
IV. Zur Nomenklatur der Komplexe

Die Benennung der Komplexe erfolgte nach den Richtlinien der IUPAC (113). Zum besseren Verständnis seien hier einige Bezeichnungskriterien und Beispiele angeführt.

μ bedeutet, daß die so bezeichnete Gruppe zwei oder mehr (μ_3 , μ_4 , etc.) Koordinationszentren verbindet (Brückenbindung).

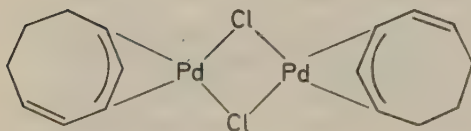
η zeigt an, über welche Atome eines Rings (oder einer Kette) eine Bindung an das Zentralatom stattfindet. Besteht Unklarheit über den Ort der Bindung, wird keine Bezeichnung (z.B. 1 - 3 - η -) der Atome vorgenommen.

Beispiele:

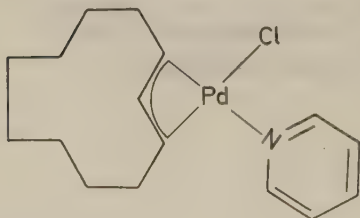


Bezeichnung

Tetra - μ_3 - chloro - dichloro
bis (1 - 2 - η - cyclohexa -
1,3 - dien) - trispalladium



Di - μ - chloro - bis(1 - 3 -
 η - cyclooct - 4 - en - yl)
- dipalladium



Chloro - (1 - 3 - η - cycloun-
decyl) - N - pyridino - palladium

Literaturverzeichnis

- 1) W.C.Zeise, Pogg. Ann. 2, 632 (1827)
- 2) W.C.Zeise, Magazin f. Pharm. 35, 105 (1830)
- 3) M.S.Kharasch, R.C.Seyler und F.R.Mayo, J.Am.Chem.Soc. 60, 882 (1938)
- 4) J.St.Anderson, J.Chem.Soc. 1934, 971
- 5) M.S.Kharasch und T.A.Ashford, J.Am.Chem.Soc. 58, 1733 (1936)
- 6) J.Smidt und W.Hafner, Angew.Chem. 71, 284 (1959)
- 7) R.Hüttel und J.Kratzer, Angew.Chem. 71, 456 (1959)
- 8) R.Hüttel und M.Bechter, Angew.Chem. 71, 456 (1959)
- 9) R.Hüttel, J.Kratzer und M.Bechter, Chem.Ber. 94, 766 (1961)
- 10) R.Hüttel und H.Christ, Chem.Ber. 97, 1439 (1964)
- 11) H.Dietl, Diss. Univ. München, 1965
- 12) S.Winstein und H.Lucas, J.Am.Chem.Soc. 60, 836 (1938)
- 13) J.Chatt und L.A.Duncanson, J.Chem.Soc. 1953, 2939
- 14) M.S.J.Dewar, Bull.Soc.Chim.Fr. 18, C71 (1951)
- 15) P.M.Maitlis, The Organic Chemistry of Palladium, Vol.I, 107, Academic Press, New York and London, 1971
- 16) F.R.Hartley, Chem.Rev. 62, 799 (1969)
- 17) R.G.Denning und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc. 1963, 3241
- 18) D.V.Claridge und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc. 1964, 3419
- 19) R.D.Cramer, E.L.Jenner, R.V.Lindsey und U.G.Stolberg, J.Am.Chem.Soc. 85, 1691 (1963)
- 20) R.Hüttel, H.Dietl und H.Christ, Chem.Ber. 97, 2037 (1964)
- 21) R.Hüttel und H.Dietl, Chem.Ber. 98, 1753 (1965)
- 22) W.M.MacNevin und S.A.Giddings, Chem.Ind.(London), 1960, 1191
- 23) R.A.Alexander, N.C.Baenziger, C.Carpenter und J.R.Doyle, J.Am.Chem.Soc. 82, 535 (1960)
- 24) J.R.Doyle, P.E.Slade und H.B.Jonassen, Inorg.Synth. 6, 216 (1960)
- 25) L.Garcia, S.I.Shupack und M.Orchin, Inorg.Chem. 1, 893 (1962)
- 26) A.F.Wells, Z. Kristallogr. 100, 189 (1938)
- 27) H.Schäfer, U.Wiese, K.Rinke und K.Brendel, Angew.Chem. 79, 244 (1967)
- 28) F.Basolo und R.G.Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd ed., Wiley, New York, 1967
- 29) C.H.Langford und H.B.Gray, Ligand Substitution Processes, Benjamin, New York, 1966
- 30) A.Pidcock, R.E.Richards und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.A, 1966, 1707

- 31) L.M.Venanzi, Chem.Brit. 4, 162 (1968)
- 32) D.M.Adams, J.Chatt, J.Gerratt und A.D.Westland,
J.Chem.Soc. 1964, 734
- 33) J.Chatt, L.M.Vallarino und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc. 1957, 3413
- 34) H.Frye, E.Kuljian und J.Viebrock,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 2, 119 (1966)
- 35) W.von E.Doering und L.H.Knox, J.Am.Chem.Soc. 76, 3203 (1954)
- 36) W.G.Fateley und E.R.Lippincott, J.Chem.Phys. 26, 1471 (1957)
- 37) E.O.Fischer und H.P.Fritz, Z.physik.Chem. 17, 132 (1958)
- 38) H.P.Fritz und H.Keller, Chem.Ber. 95, 158 (1962)
- 39) M.A.Bennet, Adv.Organometal.Chem. 4, 353 (1966)
- 40) C.V.Goebel, Diss.Abstr.B28 (2), 625 (1967)
- 41) T.A.Manuel und F.G.A.Stone, J.Am.Chem.Soc. 82, 366 (1960)
- 42) B.Dickens und W.N.Lipscomb, J.Am.Chem.Soc. 83, 489 (1961)
- 43) J.R.Doyle, J.H.Hutchinson, N.C.Baenziger und W.W.Tresselt,
J.Am.Chem.Soc. 83, 2768 (1961)
- 44) E.R.Lippincott, R.C.Lord und R.S.McDonald,
J.Am.Chem.Soc. 73, 3370 (1951)
- 45) J.R.Durig, R.Layton, D.W.Sink und R.B.Mitchell,
Spectrochim.Acta, 21, 1367 (1965)
- 46) D.M.Adams und P.J.Chandler, J.C.S.Chem.Comm. 1966, 69
- 47) D.M.Adams und P.J.Chandler, J.Chem.Soc.A, 1969, 588
- 48) D.M.Adams, Metal Ligand and Related Vibrations,
Arnold, London, 1967
- 49) D.M.Adams, Spectroscopic Properties of Inorganic and
Organometallic Compounds, Chemical Society, London.
Specialists Periodical Reports 1, 172 (1968)
ibid. 2, 289 (1969)
- 50) S.D.Robinson und B.L.Shaw, J.Chem.Soc. 1964, 5002
- 51) P.M.Henry, J.Am.Chem.Soc. 80, 3246 (1964)
- 52) I.I.Moiseev, M.N.Vargaftik und Ya.K.Syrkin, Dokl.Akad.
Nauk SSSR 152, 147 (1963); C.A. 60, 184 d (1964)
- 53) S.V.Pestrikov und I.I.Moiseev, Izv. Akad. Nauk SSSR,
Ser. Khim. 349, (1965); C.A. 62, 16018 d (1965)
- 54) S.V.Pestrikov, I.I.Moiseev und T.N.Romanova, Zh. Neorgan.
Khim. 10, 2203 (1963); C.A. 63, 15836 b (1965)
- 55) S.V.Pestrikov, I.I.Moiseev und B.A.Tsivilikhovskaya, Zh.
Neorgan. Khim. 11, 1742 (1966); C.A. 65, 13757 c (1966)

- 56) S.V.Pestrikov, I.I.Moiseev und L.M.Sverzh, Zh.Neorgan. Khim. 11, 2081 (1966); C.A. 66, 45991 (1967)
- 57) W.M.MacNevin und S.A.Giddings, Chem.Ind.(London), 1960, 1191
- 58) W.H.Clement, J.Organomet.Chem. 10, 19 (1967)
- 59) R.Breslow, J.Posner und A.Krebs, J.Am.Chem.Soc. 85, 234 (1963)
- 60) M.Volpin, Yu.Khoreshkov und D.Kursanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, 1959, 560
- 61) F.L.Carter und V.L.Frampton, Chem.Rev. 64, 507 ff. (1964)
- 62) R.Breslow, R.Haynie und J.Mirra, J.Am.Chem.Soc. 81, 247 (1959)
- 63) A.W.Krebs, Angew.Chem. 77, 10 (1965)
- 64) K.Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 216, Wiley, London, 1963
- 65) Privatmitt. Dr. R. Weiss
- 66) D.N.Kursanov, M.Volpin und Yu.Koreshkov, J.Gen.Chem. USSR 30, 2855 (1960)
- 67) J.R.Holden und N.C.Baenzinger, J.Am.Chem.Soc. 77, 4987 (1955)
- 68) J.N.Dempsey und N.C.Baenziger, J.Am.Chem.Soc. 77, 4984 (1955)
- 69) F.Conti, G.Pregaglia und R.Ugo, Minneapolis Meeting of the American Chemical Society, April 13 - 18, 1969
- 70) R.Hüttel, H.Dietl und H.Christ, Chem.Ber. 97, 2037 (1964)
- 71) M.Donati und F.Conti, Tetrahedron Lett. 1966, 1219
- 72) J.I.Musker und E.J.Corey, Tetrahedron 18, 791 (1962)
- 73) R.Hüttel und H.J.Neugebauer, Tetrahedron Lett. 47, 3541 (1964)
- 74) E.O.Fischer und H.Werner, Angew.Chem. 75, 57 (1963)
- 75) M.J.Grogan und K.Nakamoto, J.Am.Chem.Soc. 90, 918 (1968)
- 76) H.J.Taufen, M.J.Murray und F.F.Cleveland, J.Am.Chem.Soc. 63, 3500 (1941)
- 77) W.W.Prichard, US.Pat. 2 600 571 (1952); (C.A. 46, 10188 f (1952))
- 78) P.E.Slade und H.B.Jonassen, J.Am.Chem.Soc. 79, 1277 (1957)
- 79) B.L.Shaw, Chem.Ind.(London), 1962, 1190
- 80) W.R.McClellan, H.H.Hoehn, A.N.Cripps, E.L.Muettterties und B.W.Howk, J.Am.Chem. Soc. 83, 1601 (1961)
- 81) E.O.Fischer und G. Bürger, Z.Naturforsch. B 16, 702 (1961)
- 82) C.König, Diss.Univ.München, 1969
- 83) M.S.Lupin und B.L.Shaw, Tetrahedron Lett. 1964, 883
- 84) S.D.Robinson und B.L.Shaw, J.Chem.Soc. 1963, 4806
- 85) E.J.Lanpher, J.Am.Chem.Soc. 79, 5578 (1957)
- 86) R.Hüttel und H.Christ, Chem.Ber. 96, 3101 (1963)
- 87) M.McNiff, Diss. Univ. München 1972
- 88) z.B. A.E.Smith, Acta Crystallogr. 18, 331 (1965)

- 89) W. Kitching, Zvi Rappoport, S. Winstein und W.G. Young,
J. Am. Chem. Soc. 88, 2054 (1966)
- 90) H.C. Brown, R.S. Fletcher und K.B. Johannesen,
J. Am. Chem. Soc. 73, 212 (1952)
- 91) H.C. Brown und G. Ham, J. Am. Chem. Soc. 78, 2735 (1956)
Übersicht: R. Huisgen, Angew. Chem. 69, 341 (1957)
- 92) S. Otsuka und M. Rossi, J. Chem. Soc. A 1968, 2631
- 93) I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik und Ya. K. Syrkin,
Izv. Akad. Nauk SSSR, engl. Übers.
1964, 728
- 94) B.L. Shaw und L. Sheppard, Chem. Ind. (London), 1961, 517
- 95) R.F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 312 (1968); *ibid.* 90, 5542 (1968)
- 96) E.A. Braude, *Experientia*, 11, 457 (1955)
- 97) H.C. Dehm und J.C.W. Chien, J. Am. Chem. Soc. 82, 4429 (1960)
- 98) S.D. Robinson und B.L. Shaw, J. Chem. Soc. 1963, 4807
- 99) J. Powell, S.D. Robinson und B.L. Shaw, J. C. S. Chem. Commun. 1965, 78
- 100) M.S. Lupin und M. Cais, J. Chem. Soc. A, 1968, 3095
- 101) D.H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 149, Thieme, Stuttgart 1971.
- 102) R. Hüttel und H. Christ, *Angew. Chem.* 75, 921 (1965)
- 103) P. Kochs, Diplomarbeit Univ. München, 1965
- 104) M. Svoboda und J. Sicher, Chem. Ind. (London), 1959, 290
- 105) A.C. Cope, P.T. Moore und W.R. Moore, J. Am. Chem. Soc. 82, 1744 (1960)
- 106) A. Weissberger und E.S. Proskauer, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. 7: Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification, Completely Revised 2nd Edition, Interscience, New York (1955)
- 107) H. Christ, Diss. Univ. München, 1963
- 108) P. Gardner und M. Narayana, J. Org. Chem. 26, 3518 (1961)
- 109) A.T. Blomquist, R.E. Burge und A.C. Sucsy,
J. Am. Chem. Soc. 74, 3636 (1952)
- 110) R.W. Fawcett und J.O. Harris, J. Chem. Soc. 1954, 2673
- 111) W. Ziegenbein, Chem. Ber. 94, 2989 (1961)
- 112) International Union of Pure and Applied Chemistry, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Butterworths, London, 1970
- 113) A.C. Cope, R.A. Pike und C.F. Spencer, J. Am. Chem. Soc. 75, 3212 (1953)

L e b e n s l a u f

=====

Klaus Peter H ö l l e r

geboren am 2. Januar 1944 in Bamberg

Eltern: Prof. Karl Höller, Komponist
Adelheid Höller, geb. Thoma

Ausbildung:

1950 - 1954 Volksschule am Elisabethplatz
und Bayernschule München

1954 - 1963 Altes Realgymnasium München

1963 - 1969 Studium der Chemie Univ. München

Juli 1969 Diplom-Hauptprüfung Univ. München

seit WS 1969/70 Anfertigung der Dissertation im
Institut für Organische Chemie
der Universität München

September 1970 Diplom-Chemiker

seit Januar 1971 Verwalter einer wiss. Assistentenstelle

